

К. Б А У Е Р

А Н А Л И З
О Р Г А Н И Ч Е С К И Х
С О Е Д И Н Е Н И Й

А
ОРГА
СОБ

ВТО
И Д

ИНО

К. БАУЕР

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ВТОРОЕ ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ ИЗДАНИЕ

Перевод с немецкого
Л. Н. ПЕТРОВОЙ

Под редакцией
члена-корреспондента АН СССР
А. Д. ПЕТРОВА

И * Л

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва, 1953

DIE ORGANISCHE ANALYSE

von

DR. KARL HUGO BAUER

2. *Ergänzte und erweiterte Auflage*

Bearbeitet von

DR. HEINRICH MOLL

Leipzig

1950

Моног
нений» явл
посвященны
сание мето
важнейших
включая угл
ные эфиры,
основные и
сернистые со
и др. По ка
специфическ
представител
К досто
автора к по
в книгу воше
несмотря на о
невелик. Как в
методы качеств
ром или его с
ной книги.
В книге из
чается в том, ч
дователей, раб
ляется. Наприм
ские работы, им
в наших подстро
дует отметить та
пример, глава, с
всего из трех стра
пов метода. При
анализу. Обе эти
ном виде ценност
В целом книга
чающихся в своей
анализа органическ

ОПЕЧАТК'І

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
81	17 стр.	ферроцианид	феррицианид
130	2-я формула св.	$ \begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \quad \text{CH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \quad \text{CH} \end{array} $
159	2-я формула св.	$ \begin{array}{c} \text{N} = \text{CH} \\ \\ \text{CH} - \text{CH} > \text{NH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{N} = \text{CH} \\ \quad \quad > \text{NH} \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} $

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Предисловие к первому изданию	5
Предисловие ко второму изданию	6
Введение	7
Литература	9
Глава I. Элементарный качественный анализ (углерод, водород, азот, сера, галоиды, фосфор, мышьяк, металлы)	11
Предварительное испытание	11
Открытие углерода и водорода	11
Открытие азота (проба Лассеня)	11
Открытие серы	12
Открытие галоидов	12
Открытие фосфора	12
Открытие мышьяка	13
Открытие металлов	13
Открытие кислорода	13
Качественное и количественное определение соединений, содержащих двойные углеродные связи	13
Качественное определение	13
Количественное определение	15
Соединения с тройной связью	24
Литература	25
Глава II. Углеводороды	26
Открытие парафиновых и ароматических углеводородов	27
Различная растворяющая способность парафиновых и ароматических углеводородов по отношению к краскам, смолам и т. п.	27
Различная смешиваемость с другими жидкими веществами	28
Отношение к азотной кислоте	29
Открытие этиленовых углеводородов	30
Разделение олефинов и ароматических углеводородов	30
Парафиновые и нафтеновые углеводороды	31
Методы идентификации отдельных ароматических углеводородов	31
Ароматические и многоядерные углеводороды	31
Бензол	31
Толуол	32
Ксилолы	32
Нафталин	33
Антрацен	35
Фенантрен	36
Тетрагидронафталин, тетралин	37
Декагидронафталин, декалин	37
Углеводороды, содержащие тройную связь	38
Ацетилен	38
Литература	39
Глава III. Галоидопроизводные	41
Хлороформ	42
Иодоформ	44
Бромформ	44
Четыреххлористый углерод	44
Трихлорэтилен	45
Высшие алифатические и циклические галоидопроизводные углеводородов	45
Литература	46
Глава IV. Гидроксилсодержащие соединения	47
Общие реакции гидроксильной группы	47
Ацилирование	47
Реакция с реактивом Гриньяра; метод Церевитинова	52
Реакция с изоцианатами	54
Реакция с хлорангидридом дифенилкарбаминовой кислоты	55

Спирты	56
Общие реакции	56
Реакции, позволяющие отличить первичные, вторичные и третичные спирты	56
Цветные реакции отдельных алифатических спиртов	58
Определение спиртов в виде ксантогенатов	59
Одноатомные спирты	60
Метиловый спирт, метанол	60
Этиловый спирт, этанол	64
<i>n</i> -Пропиловый спирт	68
Изопропиловый спирт	69
Нормальный бутиловый спирт	71
Изобутиловый спирт	71
Третичный бутиловый спирт, триметилкарбинол	71
<i>n</i> -Амиловый спирт	71
Изоамиловый спирт, изобутилкарбинол	72
Третичный амиловый спирт, диметилэтилкарбинол	72
Высокомолекулярные алифатические спирты	74
Бензиловый спирт	75
β -Фенилэтиловый спирт	76
Ментол	76
Многоатомные спирты	77
Этиленгликоль, гликоль	77
2,3-Бутиленгликоль, β , γ -диоксибутан	78
Глицерин	81
Маннит	88
Сорбит	90
Фенолы	90
Общие реакции фенолов	90
Одноатомные фенолы	96
Фенол, карболовая кислота	96
<i>o</i> -Крезол	98
<i>m</i> -Крезол	98
<i>p</i> -Крезол	98
Трикрезилфосфат	102
Вицинальный <i>o</i> -ксиленол	102
Асимметричный <i>o</i> -ксиленол	102
Вицинальный <i>m</i> -ксиленол	103
Асимметричный <i>m</i> -ксиленол	103
Симметричный <i>m</i> -ксиленол	103
<i>p</i> -Ксиленол	103
<i>p</i> -Изопропил- <i>m</i> -крезол, тимол	103
α -Нафтол	104
β -Нафтол	105
2,4,6-Тринитрофенол, пикриновая кислота	106
Двухатомные фенолы	107
<i>o</i> -Диоксифенол, пирокатехин	107
Метиловый эфир пирокатехина, гваякол	108
<i>m</i> -Диоксибензол, резорцин	108
<i>p</i> -Диоксибензол, гидрохинон	110
Трехатомные фенолы	112
1,2,3-Триоксибензол, пирогаллол	112
1,3,5-Триоксибензол, флороглюцин	113
1,2,4-Триоксибензол, оксигидрохинон	114
Литература	114
Глава V. Простые эфиры	118
Диэтиловый эфир	124
Окись этилена	125
Метиленовые эфиры	127
Литература	128
Глава VI. Хиноны	129
<i>p</i> -Бензохинон, хинон	129
α -Нафтохинон	130
β -Нафтохинон	130
Антрахинон	130

Фенантренхинон	131
Литература	131
Глава VII. Нитро- и нитрозосоединения	132
Нитросоединения	132
Нитробензол	133
Нитрозосоединения	133
Литература	134
Глава VIII. Амины	135
Реакции, позволяющие различить первичные, вторичные и третичные амины	139
Первичные алифатические амины	139
Алифатические вторичные амины	140
Ароматические первичные амины	140
Ароматические вторичные амины	141
Ароматические третичные амины	141
Общая реакция первичных ароматических и алифатических аминов	142
Количественное определение аминов	143
Количественное определение метилимидных групп	144
Количественное определение алифатических аминогрупп	145
Количественное определение ароматических первичных аминогрупп	146
Ароматические диамины	147
Алифатические амины	148
Метиламин	148
Диметиламин	149
Триметиламин	149
Этиламин	149
Диэтиламин	149
Триэтиламин	149
Триэтанолламин	149
Ароматические амины	150
Анилин	150
Ацетанилид	151
Нитранилины	151
Толуидины	152
Диметиланилин	152
Дифениламин	152
Трифениламин	153
Нафтиламины	153
<i>p,p'</i> -Диаминодифенил, бензидин	153
Бензиламин	154
Замещенные ароматические амины	154
Аминофенолы	154
<i>m,p</i> -Диоксифенилэтанолметиламин, адреналин, супраренин	155
Амины, содержащие азот в цикле	155
Пиррол	155
Пиразол	157
1-Фенил-2,3-диметилпиразолон, антипирин	157
Салицилат фенилдиметилпиразолон, салипирин	158
1-Фенил-2,3-диметил-4-диметиламинопиразолон, пирамидон	159
Имидазол, глиоксалин	159
Имидазолилэтиламин, гистамин	159
Пиридин	160
Гексагидропиридин, пиперидин	162
Индол	162
Метилиндол, скатол	163
Хинолин	163
Оксихинолин, оксин	164
Изохинолин	165
Акридин	165
Четвертичные аммониевые основания	165
Гидроокись тетраметиламмония	165
Гидроокись триметилэтанолламмония, холин	165
Инвертные мыла	167
Литература	168
Глава IX. Альдегиды	170
Качественные реакции	170
Цветные реакции	170
Восстановительные свойства альдегидов	172

Реакции присоединения	173
Реакции конденсации	174
Количественное определение альдегидов	177
Алифатические альдегиды	179
Формальдегид	179
Уксусный альдегид	185
Паральдегид	186
Хлораль	186
Цитраль	188
Ароматические альдегиды	189
Бензойный альдегид	189
Анисовый альдегид	191
Салициловый альдегид	191
Ванилин	191
Этилванилин, ванилаль, бурбональ	194
Пиперонал, гелиотропин	195
Коричный альдегид	196
Фурфурол	197
Литература	198
Глава X. Кетоны	201
Общие реакции открытия кетонов	201
Цветные реакции	201
Реакции присоединения к кетонам	202
Реакции конденсации кетонов	202
Количественное определение	203
Ацетон	206
Ацетофенон	208
Бензофенон	208
Циклические кетоны	208
Камфора	209
Диацетил	210
Литература	211
Глава XI. Соединения, содержащие карбоксильную группу, органические кислоты и их производные	212
Общие реакции кислот	212
Алифатические кислоты (жирные кислоты)	215
Определение отдельных алифатических кислот и их групп	217
Алифатические одноосновные кислоты	227
Муравьиная кислота	227
Уксусная кислота	232
Пропионовая кислота	235
Масляная кислота	236
Олеиновая кислота	236
Эруковая кислота	237
Синтетические жирные кислоты	237
Ароматические одноосновные кислоты	238
Бензойная кислота	238
β-Фенилакриловая кислота, коричная кислота	239
Двухосновные кислоты	240
Щавелевая кислота	240
Малоновая кислота	243
Янтарная кислота	244
Фталевая кислота, о-фталевая кислота	246
Оксикислоты	246
Алифатические оксикислоты	247
α-Оксипропионовая кислота, молочная кислота	247
Ароматические оксикислоты	251
о-Оксибензойная кислота, салициловая кислота	251
Ацетилсалициловая кислота, аспирин	255
Галловая кислота	256
Двухосновные оксикислоты	257
Яблочная кислота	257
Винная кислота	258
Трехосновные оксикислоты	263
Лимонная кислота	263
Аминокислоты	267
Алифатические аминокислоты и их производные	271
Аминоуксусная кислота, гликоколь	271

Гиппуровая кислота, бензоилгликоколь	271
α -Аминопропионовая кислота, <i>d</i> -аланин	272
α, δ -Диамино- <i>n</i> -валериановая кислота, <i>d</i> -орнитин	272
α -Амино- δ -гуанидино- <i>n</i> -валериановая кислота, <i>d</i> -аргинин	273
α -Аминоизовалериановая кислота, <i>d</i> -валин	273
α, ε -Диамино- <i>n</i> -капроновая кислота, <i>d</i> -лизин	273
α -Аминоизокапроновая кислота, <i>l</i> -лейцин	274
α -Амино- β -метил- <i>n</i> -валериановая кислота, <i>d</i> -изолейцин	274
Аминоянтарная кислота, <i>l</i> -аспарагиновая кислота	274
Амид аминокантарной кислоты, <i>l</i> -аспарагин	274
α -Аминоглутаровая кислота, <i>d</i> -глутаминовая кислота	275
Амид α -аминоглутаровой кислоты, <i>d</i> -глутамин	275
β -Меркапто- α -аминопропионовая кислота, <i>l</i> -цистеин	275
<i>l</i> -Цистин	276
α -Амино- β -оксипропионовая кислота, <i>d, l</i> -серин	276
Глутатион, глутаминил-цистеинилгликоколь	277
Креатин	277
Креатинин	278
Бетаин	278
Циклические аминокислоты	279
Аминобензойные кислоты	279
Этиловый эфир <i>p</i> -аминобензойной кислоты, анестезин	279
<i>p</i> -Аминобензоилдиэтиламиноэтанол, новокаин	280
<i>l</i> -Тирозин	281
<i>l</i> -Триптофан	281
<i>l</i> -Гистидин	282
Количественное определение тирозина и других аминокислот	283
Определение содержания аминокислот в вытяжках из растений	284
Ангидриды кислот	284
Уксусный ангидрид	286
Янтарный ангидрид	287
Бензойный ангидрид	287
Фталевый ангидрид	287
Перекись бензоила, луцидол	288
Сложные эфиры	288
Выделение сложных эфиров и их компонентов из смесей с другими соединениями и их идентификация	289
Сложные эфиры алифатических кислот	290
Этиловый эфир муравьиной кислоты	291
Изоамиловый эфир муравьиной кислоты	291
Этиловый эфир уксусной кислоты, этилацетат	291
Бутиловый эфир уксусной кислоты, бутилацетат	291
Изоамиловый эфир уксусной кислоты, амилацетат	291
Сложные эфиры ароматических кислот	291
Этиловый эфир бензойной кислоты	291
Метилловый эфир <i>o</i> -оксибензойной кислоты, метилсалицилат	292
Эфиры <i>p</i> -оксибензойной кислоты	292
Диэтиловый эфир <i>o</i> -фталевой кислоты	294
Амиды кислот, гидроксамовые кислоты и нитрилы	295
Этиловый эфир карбаминовой кислоты, уретан	296
Имид сульфобензойной кислоты, сахарин	296
Гидроксамовые кислоты	298
Нитрилы	298
Лактоны	298
Бутиролактон	299
Лактон <i>o</i> -оксикоричной кислоты, кумарин	299
Фенолфталеин	300
Сантонин	301
Альдегидо- и кетокислоты	303
Глиоксиловая кислота	303
Пировиноградная кислота	303
Ацетоуксусная кислота	304
Этиловый эфир ацетоуксусной кислоты, ацетоуксусный эфир	304
Литература	304
Глава XII. Соединения, содержащие серу	311
Сульфонамиды	312
Литература	317

Глава XIII. Углеводы	319
Простые сахара, моносахариды	319
Общие реакции	319
Количественное определение	322
Пентозы	328
Гексозы	329
<i>d</i> -Глюкоза, виноградный сахар	329
<i>d</i> -Галактоза	329
<i>d</i> -Манноза	329
<i>d</i> -Фруктоза	330
Дисахариды	330
Лактоза, молочный сахар	331
Сахароза, тростниковый сахар	331
Мальтоза, солодовый сахар	332
Определение отдельных сахаров в смесях	332
Полисахариды	333
Крахмал	336
Декстрины	336
Целлюлоза	337
Литература	339
Глава XIV. Мочевина и ее производные	339
Мочевина	342
Ацильные производные мочевины	342
α -Бромдиэтилацетилмочевина, адалин	342
α -Бромизовалерилмочевина, бромурал	343
Барбитуровая кислота, малонилмочевина	343
С-Замещенные барбитуровые кислоты	346
Диэтилбарбитуровая кислота, веронал	347
Фенилэтилбарбитуровая кислота, люминал	348
Арилзамещенные мочевины	348
<i>p</i> -Фенетилкарбамид, дульцин	348
Гуанидин	349
Литература	350
Глава XV. Пурины	351
2,6-Диоксипурин, ксантин	351
2,2-Амино-6-оксипурин, гуанин	352
6-Аминопурин, аденин	352
2,6,8-Триоксипурин, моченая кислота	354
Литература	355
Глава XVI. Белки	359
Литература	360
Глава XVII. Жиры	362
Хлопковое масло	362
Оливковое масло	362
Кунжутное масло	363
Сурепное масло	363
Жиры морских животных (ворвань)	363
Синтетические жиры	363
Открытие прогорклости жира	364
Литература	365
Глава XVIII. Воска	368
Глава XIX. Эфирные масла	374
Литература	375
Глава XX. Смолы	376
Литература	377
Глава XXI. Гликозиды	381
Литература	382
Глава XXII. Сапонины	385
Литература	386
Глава XXIII. Дубильные вещества	387
Хлорогеновая кислота	388
Литература	388

Глава XXIV. Алкалоиды	389
Общие реакции	392
Количественное определение алкалоидов	396
Аконитин	401
Берберин	402
Вератрин	403
Алкалоиды гидрастиса	404
Гидрастин	404
Гидрастинин	405
Алкалоиды ипекакуаны	405
Эметин	405
Кокаин	406
Колхицин	407
Кониин	408
Алкалоиды кофе, чая и какао	409
Кофеин, 1,3,7-триметил-2,6-диоксипурин	409
Теобромин, 3,7-диметил-2,6-диоксипурин	410
Алкалоиды опиума	412
Папаверин	412
Наркотин	413
Нарцеин	414
Морфин	415
Кодеин	417
Тебаин	418
Апоморфин	419
Оксидиморфин, псевдоморфин	420
Героин, диацетилморфин	420
Алкалоиды семейства пасленовых (Solanacea)	421
Группа атропина	421
Атропин	421
Гиосциламин	422
Скополамин, гиосцин	422
Группа никотина	423
Никотин	423
Алкалоиды стрихнина	424
Стрихнин	424
Бруцин	426
Физостигмин, эзерин	428
Хинин	429
Литература	430
Глава XXV. Производные циклопентанопергидрофенантрена	432
Стерины	432
Холестерин	435
Эргостерин	436
Стигмастерин	438
Ситостерины	438
Желчные кислоты	438
Сердечные гликозиды	440
Литература	440
Глава XXVI. Витамины	442
Витамин А	442
Витамин В ₁ , аневрин (тиамин)	443
Витамин В ₂ , лактофлавин (рибофлавин)	443
Антипеллагрический витамин: а) никотиновая кислота; б) амид никотиновой кислоты	444
Витамин С, аскорбиновая кислота	445
Витамин D	447
Витамин Е токоферол	448
Литература	449
Приложение	450
Предметный указатель	469

Художник Г. Л. Дейч

Редактор В. А. ЗАХАРЬЕВСКИЙ

Сдано в набор 22/VI 1953 г. Подписано к печати 30/IX 1953 г. Т-07161. Бумага 70×1081/16=15,3 бум. л.
41,9 печ. л. Уч.-издат. л. 46,1. Изд. № 3/1691. Цена 34 р. 25 к. Зак. № 1094

16-я типография Союзполиграфпрома Министерства культуры СССР, Москва, Трехпрудный пер., 9.

Страница

81

130

159

Зак.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Монография немецкого ученого К. Бауера «Анализ органических соединений» является новейшей и наиболее полной из всех зарубежных книг, посвященных данной области органической химии. В книге содержится описание методов открытия, идентификации и количественного определения важнейших групп и отдельных представителей органических соединений, включая углеводороды, галоидопроизводные, спирты, фенолы, простые и сложные эфиры, хиноны, нитропроизводные, амины, альдегиды, кетоны, одноосновные и многоосновные кислоты, окси- и аминокислоты, ангидриды, сернистые соединения, углеводы, жиры, белки, алкалоиды, витамины, стерины и др. По каждому классу дан обзор общих групповых реакций и описаны специфические методы открытия и количественного определения важнейших представителей класса.

К достоинствам книги следует отнести достаточно критический подход автора к подбору и оценке описываемых методов анализа, благодаря чему в книгу вошел только наиболее существенный и ценный материал. Поэтому, несмотря на обширность рассматриваемой области, объем книги относительно невелик. Как видно из предисловия к первому немецкому изданию, почти все методы качественного определения экспериментально проверены самим автором или его сотрудниками, что также является положительной стороной книги.

В книге имеются существенные недостатки. Один из недостатков заключается в том, что в ней цитируются преимущественно работы немецких исследователей, работам же других исследователей достаточного внимания не уделяется. Например, в книге отсутствуют ссылки на некоторые русские и советские работы, имеющие приоритетный или принципиально-важный характер; в наших подстрочных примечаниях эти работы указаны. Как недостаток следует отметить также чрезмерную краткость некоторых разделов книги. Например, глава, содержащая описание хроматографического метода, состоит всего из трех страниц текста и содержит изложение только основных принципов метода. Приблизительно так же написана глава, посвященная микроанализу. Обе эти главы при переводе опущены, как не представляющие в данном виде ценности для советского читателя.

В целом книга представляет интерес для всех химиков-органиков, встречающихся в своей научной или производственной работе с необходимостью анализа органических соединений.

А. Д. ПЕТРОВ
Член-корреспондент АН СССР

6 августа 19...
скончался посл...
доктор Карл Гу...
Согласно ве...
летней дружбы...
выступить от его...
влений, которым

В течение
ставятся перед
ностью; этот фак...
ских методов по...
использовании

Если рань...
было знать нес...
ших соединений...
химии, весьма...
созданные упор...
положения теор...

Этому ново...
Г. Штаудингера...
дополняющего

Благодаря...
вает ознакомит...
Однако приобр...
химик, впервые...
исчерпывающим...
В этом отношен...
при разрешени...

Насколько...
появления ана...
своей жизни пр...
ему упорством...
ней и многолет...
материала, особ...

Почти все...
были проверены

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

6 августа 1944 г. за несколько недель до достижения 70-летнего возраста скончался после продолжительной болезни автор этой книги профессор доктор Карл Гуго Бауер.

Согласно выраженному издательством желанию и в знак нашей многолетней дружбы и близости научных интересов с покойным автором, я решаюсь выступить от его имени с несколькими замечаниями относительно тех направлений, которым он следовал, создавая этот труд.

В течение последних десятилетий резко изменились задачи, которые ставятся перед химиком-органиком, связанным с практической деятельностью; этот факт находит свое объяснение как в бурном развитии синтетических методов получения новых органических веществ, так и в разнообразном использовании многих искусственных и натуральных органических соединений.

Если раньше, чтобы идентифицировать вещество, химику достаточно было знать несколько характерных реакций и физические константы важнейших соединений, то в настоящее время в этой области прикладной органической химии, весьма важной для науки и промышленности, господствуют новые, созданные упорным трудом методы исследования, использующие основные положения теоретической органической химии.

Этому новому направлению способствовало появление руководства Г. Штаудингера «Введение в качественный анализ органических соединений», дополняющего те сведения, которые дает в области анализа высшая школа.

Благодаря этой содержательной книге студент-химик своевременно успевает ознакомиться с приемами и путями качественного органического анализа. Однако приобретенных знаний не всегда бывает достаточно для того, чтобы химик, впервые приступивший к самостоятельной работе, был в состоянии исчерпывающим образом ответить на все поставленные перед ним вопросы. В этом отношении читатель найдет в прилагаемой книге неоценимую помощь при разрешении новых или сложных задач.

Насколько сильна потребность в подобной литературе, указывает факт появления аналогичных изданий в других странах [1]. Все последние годы своей жизни профессор Бауер посвятил созданию этой книги со всем присущим ему упорством в работе. Богатый опыт, накопленный им во время разносторонней и многолетней работы, помог ему при переработке библиографического материала, особенно в части устранения имевшихся в нем пробелов.

Почти все приводимые в книге реакции открытия отдельных веществ были проверены самим автором или его сотрудниками.

Что касается содержания книги и ее изложения, то я укажу лишь на то, что при описании качественных реакций, методов количественного определения и разделения смесей важнейших соединений, изложенных в 26 главах, принята во внимание литература вплоть до последних лет.

Ганновер, ноябрь 1944 г.

В. БЕТТГЕР

ЛИТЕРАТУРА

1. Prof. Dr. N. S c h o o r l, Organische Analyse I, algemeen gedeelte (II Druck 1920), II, Bijzonder gedeelte (De Analyse der meest voorkomende organische Zuren, Vetstoffen, Koolhydraten en Alkaloiden) (II Druck 1921); S. P. M u l l i k e n, Identification of pure organic compounds.

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Эта книга, впервые появившаяся в продаже после войны, быстро разошлась. В память о моем высокочтимом учителе профессоре К. Бауере я охотно согласился принять на себя труд по подготовке второго переработанного издания.

По расположению материала второе издание весьма незначительно отличается от первого. Содержание несколько расширено за счет новых литературных данных и добавлений. Добавлены следующие разделы: ксантогенатный метод идентификации спиртов, метод окисления перманганатом в щелочном растворе, определение нитросоединений по Лобунцу, оксихинолин, инвертные мыла, синтетические жирные кислоты, формольное титрование, сульфонамиды, определение нипаэфиров, определение фенолов, открытие барбитуровых кислот в виде производных ксантгидрола и *p*-нитробензила и некоторые другие методы открытия и количественного определения.

Во многих случаях приходилось ограничивать себя в добавлении новых литературных данных, чтобы не увеличивать объема книги.

Лейпциг, декабрь 1949 г.

Г. МОЛЛЬ

ВВЕДЕНИЕ

В то время как при анализе неорганических соединений ограничиваются в большинстве случаев открытием и определением отдельных ионов при помощи достаточно хорошо изученных реакций, исследование органических веществ сопряжено с определением соединений как таковых.

Разделение органических веществ методами, основанными на различии физических свойств—летучести, растворимости и т. д.,—имеет ограниченное применение, так как не всегда эти свойства настолько отличаются у отдельных компонентов исследуемой смеси, чтобы можно было добиться их полного разделения. Вопрос о принадлежности исследуемого вещества к той или иной группе соединений разрешается довольно легко при помощи ряда групповых реакций, благодаря которым не представляет особых затруднений установить, является ли данное вещество гидроксилсодержащим соединением—спиртом или фенолом, амином, кислотой и т. д. Эти же групповые реакции могут быть использованы и при разделении смеси на отдельные группы соединений. Так, например, смесь углеводов, фенолов, карбоновых кислот и аминов удастся разделить, последовательно обрабатывая ее карбонатом натрия, едким натром и соляной кислотой. Однако и такие на первый взгляд простые задачи могут осложняться, если в исследуемой смеси присутствуют соединения, отличающиеся особенностями строения, оказывающими существенное влияние на поведение вещества.

Неоднократно делались попытки дать общую схему разделения смесей органических веществ, используя их физические и химические свойства. Наиболее ценными в этом отношении можно считать основы качественного анализа органических соединений, разработанные Г. Штаудингером [1].

В некоторых специальных случаях, например для исследования ядов [2] и лекарственных смесей [3—6], предложены специальные схемы анализа.

Анализ органических веществ ставит перед собой задачи весьма разнообразного характера. Перед химиком-органиком может возникнуть или задача установления принадлежности полученного или выделенного из природного материала вещества к тому или иному классу соединений, что до известной степени связано с определением строения вещества, или задача качественного и количественного определения отдельных компонентов в таких сложных смесях, как природные материалы, лекарственные препараты и технические продукты.

Разрешение первой из поставленных задач начинается с установления элементарного состава, за которым следует определение содержания отдельных элементов методами элементарного органического анализа. На основании полученных результатов, а также молекулярного веса выводится молекулярная формула соединения. Различные групповые реакции помогают установить принадлежность исследуемого вещества к той или иной группе органических соединений. Если анализируемое соединение было уже получено ранее и описано в литературе, то его идентичность подтверждается определением физических свойств и специальными химическими реакциями.

Значительно сложнее обстоит дело при исследовании сложных смесей органических соединений. Здесь прежде всего следует установить возможность физического разделения компонентов на основании их летучести, летучести с водяным паром и т. д. Затем прибегают к помощи известных химических реакций, позволяющих разделить отдельные классы соединений. Получив некоторые предварительные данные, можно попытаться применить те способы разделения и анализа, о которых говорилось выше. Однако, как общее правило, каждый химик при исследовании органических веществ в зависимости от поставленной перед ним задачи и основываясь на предварительных данных принужден самостоятельно разрабатывать от случая к случаю собственный ход анализа.

Все это требует от химика не только достаточных знаний химического поведения отдельных органических соединений, но и умения во-время подметить отклонения в протекании той или иной реакции с учетом всех влияний, которые оказывают особенности строения вещества.

Во многих случаях исследуемое соединение удается отделить от других компонентов смеси, превратив его предварительно в какое-либо производное. Например, органические кислоты легко можно выделить из эфирного раствора в виде соответствующих аммонийных солей, образующихся при пропускании тока сухого аммиака, амины—в виде хлористоводородных солей, пропуская через их эфирный раствор ток сухого хлористого водорода. Таким путем и кислоты и амины могут быть отделены от растворимых в эфире соединений других классов—углеводородов, спиртов и т. д.

Некоторые альдегиды и кетоны осаждаются в виде бисульфитных соединений, из которых исходное карбонильное соединение легко выделяется обратно. Очень часто, особенно в тех случаях, когда обратное выделение исходного соединения не удается, для идентификации вещества используется самопроизвольное.

Описанные обстоятельства заставили автора при изложении не указывать путей аналитического разделения компонентов сложных смесей и где только возможно делать упор на групповые реакции. Так как применение последних позволяет лишь установить принадлежность исследуемого вещества к той или иной группе соединений и не дает указания на то, какое же это собственно соединение, то одновременно приводится и описание многих практически важных органических соединений с перечислением их свойств, наиболее характерных производных и проверенных реакций открытия.

Количественное определение органических веществ связано с такими же трудностями, как и их качественное открытие. Та точность, которая требуется при количественном анализе неорганических соединений, очень редко достигается при определении органических соединений. Так как на ход определения значительно влияют сопутствующие примеси, то органическое вещество может быть определено с достаточной точностью, если оно находится в сравнительно чистом виде в спиртовом или водном растворе. В присутствии посторонних веществ тот же самый метод определения может оказаться менее точным. В задачу химика-аналитика и здесь входят поиски правильного хода анализа, основанного хотя и на известных, но соответствующим образом измененных методах определения.

На практике обычно встречаются аналогичные случаи анализов, для которых разработаны вполне оправдывающие себя постоянные методы анализа. Во многих случаях как при исследовании пищевых продуктов, так и в некоторых областях технического анализа заранее отказываются от высокой точности определения, перенося все внимание на воспроизводимость результатов. Последнее становится возможным только тогда, когда весь ход анализа разработан до мельчайших подробностей и в таком виде нашел общее признание. Сюда относятся и так называемые условные стандартные методы анализа,

иногда утверждаемые официальными организациями. Выбор правильного метода анализа обусловлен прежде всего хорошим знакомством химика-аналитика с теми веществами, которые он подвергает анализу.

Содержание предлагаемой книги распределено по главам, посвященным описанию отдельных групп органических соединений. В каждой главе приводятся прежде всего общие групповые реакции, а затем перечисляются наиболее важные представители описываемой группы соединений с указанием их свойств, характерных реакций и методов количественного определения. В практической работе каждый химик сам должен сопоставить и выбрать пригодные для достижения его целей методы анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. S t a u d i n g e r H., Anleitung zur organischen qualitativen Analyse, 3 Aufl., J. Springer, Berlin (1939).
2. G a d a m e r J., Lehrbuch der chemischen Toxikologie und Anleitung zur Ausmittlung der Gifte, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen (1924).
3. R o j a h n C. A., Beiträge zur pharmazeutischen Analyse, Akademischer Verlag, Halle (1936).
4. D i e t z e l R., P a u l W., T u n m a n n P., Analyse organischer Arzneimittel, Süddeutsche Apotheker-Ztg., Stuttgart (1940).
5. W i n t e r f e l d K., Einführung in die organisch-präparative pharmazeutische Chemie mit einem Anhang, Einführung in die Arzneimittelanalyse, Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig (1937).
6. V i e b ö c k F., Analysegang zur Erkennung von Arzneimitteln, Franz Deuticke, Wien (1942).

П
данны
ясто
части.

Н
новой
тонкос
ставля
при да
стью с
остае
при об
жжено
жира-

В
по весу
окись
трубка,
трубки
нагрева
веществ
указыва
зять, на
Наряд
запаху
пруссии

Нес
с кусоч
в воду,
причем
избыточ
К одной
кипятят
железа
реакции
щелочи.
соляной
азота в
ко часо

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ (УГЛЕРОД, ВОДОРОД, АЗОТ, СЕРА, ГАЛОИДЫ, ФОСФОР, МЫШЬЯК, МЕТАЛЛЫ)

ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ИСПЫТАНИЕ

При исследовании вещества, о котором полностью отсутствуют какие-либо данные, необходимо предварительно убедиться, представляет ли оно собой чисто органическое вещество или же содержит и неорганические составные части.

Небольшое количество вещества (на кончике ножа) нагревают на платиновой пластинке или при отсутствии последней в маленьком, по возможности тонкостенном тигле (или лодочке) на открытом пламени. Если проба представляет собой органическое вещество, то она сначала обугливается, затем при дальнейшем обычно более сильном нагревании или прокаливании полностью сгорает. Если в веществе присутствовали неорганические части, то остается несгораемый остаток (зола). Иногда уже по запаху, появляющемуся при обугливание, удается составить представление о природе вещества. Запах жженого рога позволяет предполагать присутствие белка, запах пригорелого жира—глицеридов.

ОТКРЫТИЕ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

В маленькой пробирке пробу смешивают с превосходящим во много раз по весу количеством прокаленной окиси меди, насыпают сверху дополнительно окись меди, закрывают пробирку пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка, дважды изогнутая под прямым углом, и погружают свободный конец трубки в прозрачный раствор баритовой воды. Если газ, выделяющийся при нагревании вызывает помутнение баритовой воды, то можно заключить, что вещество содержит углерод; появление капелек воды в верхней части пробирки указывает на присутствие водорода. Присутствие водорода можно также доказать, нагревая или прокаливая пробу с сульфитом или тиосульфатом натрия [1]. Наряду с водородом выделяется и сероводород, обнаруживаемый как по запаху, так и реакциями с ацетатом свинца или аммиачным раствором нитропруссиды натрия.

ОТКРЫТИЕ АЗОТА (ПРОБА ЛАССЕНЯ)

Несколько сантиграммов вещества прокаливают в тугоплавкой пробирке с кусочком натрия величиной с горошину; раскаленную пробирку погружают в воду, взятую в количестве нескольких миллилитров. Пробирка лопается, причем наблюдается вспышка водорода, выделяющегося в результате действия избыточного натрия. Осадок отфильтровывают и фильтрат делят на 3 части. К одной из них прибавляют несколько кристалликов сульфата железа (II), кипятят в течение нескольких минут, обрабатывают 1—2 каплями хлорида железа (III) и снова кипятят. Раствор до конца должен сохранять щелочную реакцию; в случае необходимости добавляют несколько капель раствора щелочи. Образование синего осадка берлинской лазури после добавления соляной кислоты указывает на присутствие азота. При малом содержании азота вместо осадка появляется сине-зеленая окраска и только через несколько часов иногда выделяются голубые хлопья.

Розенталер [2] предлагает для открытия азота в органических соединениях следующий способ: 50 мг вещества смешивают с серой и карбонатом калия, взятыми в количестве по 250 мг, и нагревают смесь в маленьком фарфоровом тигле. По охлаждении растворяют сплав в разбавленной серной кислоте, фильтруют и обрабатывают раствором хлорида железа (III). Появление красной окраски указывает на присутствие азота. Эта проба, иногда дающая ошибочные результаты, имеет почти те же пределы применения, как и проба Лассеня.

ОТКРЫТИЕ СЕРЫ

Вторую часть фильтрата (см. выше Открытие азота) слегка разбавляют водой и обрабатывают свежеприготовленным 1-процентным водным раствором нитропрусида натрия. Появление фиолетовой окраски, переходящей по большей части в кроваво-красную, указывает на присутствие серы.

Некоторые серосодержащие соединения иногда выделяют сероводород просто при нагревании, но это явление становится более постоянным, если нагревание вести в смеси с такими восстановителями, как глюкоза или крахмал [1]. Образующийся при нагревании сероводород обнаруживается, как указано выше. Испытание на присутствие серы в сульфидах (ход испытания описан на стр. 313) может быть распространено и на другие соединения [3], содержащие: 1) сульфогруппы (сульфаниловая кислота, созоидоловая кислота, новальгин, тиокон, ятрон); 2) замещенные сульфо- и сульфоновые группы (хлорамин, сахарин, сульфонал, трионал); 3) двухвалентную серу (тиоформ, тиозинамин, метиленовый голубой).

Реакцию по возможности следует проводить в нейтральной среде. Об открытии двухвалентной серы в органических лекарственных веществах при помощи иодазидной реакции см. [4].

ОТКРЫТИЕ ГАЛОИДОВ

Третью часть фильтрата (см. Открытие азота) подкисляют разбавленной азотной кислотой и испытывают на присутствие галоида нитратом серебра; в присутствии галоида выделяется осадок галоидного серебра. Эта проба пригодна лишь для веществ, не содержащих азота.

Проба Бейльштейна. Небольшое количество испытуемого вещества помещают на кусочек окиси меди, укрепленный в платиновой проволоке, или на свернутую в трубку медную сетку и нагревают в бесцветном пламени газовой горелки. Можно также использовать отрезок медной проволоки с загнутым в форме ушка концом. Окрашивание пламени в зеленый цвет указывает на присутствие галоида. Совершенно чистый зеленый цвет свойственен иоду, синезеленый — хлору или бром. Окись меди или медную сетку перед опытом прокалывают до тех пор, пока не прекратится появление зеленой окраски пламени.

Известковый метод. Небольшое количество испытуемого вещества смешивают примерно с пятикратным по весу количеством химически чистой окиси кальция, не содержащей хлора (испытание!); смесь переносят в достаточно широкую пробирку и нагревают в пламени горелки. Горячую пробирку погружают в холодную воду, причем пробирка растрескивается; подкисляют раствором азотной кислоты, фильтруют и испытывают фильтрат нитратом серебра: в присутствии галоида выпадает осадок галоидного серебра.

О микрометодах открытия азота, галоидов и серы в органических соединениях см. [5].

ОТКРЫТИЕ ФОСФОРА

Вещество смешивают с двойным по весу количеством чистой окиси магния и озоляют в фарфоровом тигле сначала при умеренном, а затем при сильном нагревании. После охлаждения золу растворяют в азотной кислоте и добавляют

растворы нитрата и молибдата аммония. Появление желтого осадка фосфорномолибдата аммония указывает на присутствие фосфора.

ОТКРЫТИЕ МЫШЬЯКА

Несколько дециграммов испытуемого вещества помещают в колбу Кьельдаля емкостью 100 мл, добавляют 5 мл воды, 10 мл концентрированной серной кислоты и присыпают при перемешивании маленькими порциями порошок перманганата калия, взятый по отношению к весу вещества в 10-кратном количестве. Смесь оставляют стоять в течение дня, многократно осторожно перемешивая. Избыток перманганата удаляют щавелевой кислотой, причем иногда перед добавлением щавелевой кислоты следует смесь подогреть на сетке в течение нескольких минут. В этих условиях органическое вещество разлагается и мышьяк окисляется в мышьяковую кислоту. Присутствие последней доказывается обычными методами, например реакцией Гутцейта или осаждением в виде арсената магния-аммония. Мышьяковую кислоту можно определить и иодометрически после добавления иодида калия.

ОТКРЫТИЕ МЕТАЛЛОВ

Исследуемую пробу озоляют в фарфоровом тигле подобно тому, как это делается при предварительном испытании (см. стр. 11). Металлы остаются в золе в свободном виде или в виде окисей или карбонатов. Присутствие их доказывается обычными методами качественного неорганического анализа.

ОТКРЫТИЕ КИСЛОРОДА

Общего метода открытия кислорода не существует. Обычно присутствие кислорода доказывается по разности между 100% и суммой процентных содержаний всех остальных элементов, найденной при количественном элементарном анализе. В веществах, не содержащих азота и серы, присутствие кислорода удается обнаружить при помощи реактивной бумажки, пропитанной гексатиоцианоферриатом железа (III) [6].

Количественное определение углерода, водорода и кислорода производится методами элементарного анализа, модификации которого для целей микроанализа предложены Преглем. Определение галоидов и серы производят по методу Кариуса в запаянных трубках; известны также микрометоды. Недавно предложен полумикрометод прямого определения кислорода [7], который без всяких изменений может быть использован и в макроанализе; имеется также и модификация этого метода для определения в микромасштабе [8].

Методы количественного элементарного анализа подробно описаны в различных руководствах и поэтому здесь не рассматриваются.

КАЧЕСТВЕННОЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДВОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СВЯЗИ

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ

а) В фарфоровую лодочку или на фарфоровую пластинку с углублениями помещают 1—2 капли тетранитрометана и несколько миллиграммов испытуемого вещества и перемешивают тонкой стеклянной палочкой. В присутствии ненасыщенных соединений нитрометан окрашивается в желтый (до оранжевого) или желто-коричневый цвет [9, 10].

И. М. Слободин [11] изучил эту реакцию на большом числе этиленовых, диэтиленовых и ацетиленовых углеводородов и нашел, что присутствие в углеводороде ацетиленовой связи понижает интенсивность окраски, присутствие третичных радикалов ослабляет, а присутствие фенила ее усиливает. Углеводороды с сопряженными двойными связями дают весьма интенсивную окраску, причем дивинил и его моно- и 2,3-дизамещенные—оранжево-желтую, другие диеновые углеводороды—красную.

б) 30-процентный раствор хлорида сурьмы (III) в хлороформе окрашивается в присутствии непредельных соединений в желтый, красный или коричневый цвет [12]; см. также реакцию Карра—Прайса, применяемую при открытии витамина А.

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

По двойной связи углерод-углерод могут присоединяться водород, галогиды, родан, азотистый ангидрид, хлористый нитрозил, озон и т. д. Эта способность к реакциям присоединения используется самым различным образом для целей открытия соединений с двойными связями. Чаще всего прибегают к реакциям присоединения брома и окисления перманганатом.

Присоединение брома. Бром и большинстве случаев присоединяется очень быстро. Испытуемое вещество растворяют и чистом четыреххлористом углеороде, хлороформе или ледяной уксусной кислоте и прибавляют (при встряхивании) по каплям раствор брома и том же растворителе. Наличие двойной связи обнаруживается по обесцвечиванию раствора брома, не сопровождающемуся выделением бромистого водорода.

Пример. Раствор 1,0 г (0,3 мл) брома и 100 мл четыреххлористого углерода прибавляют по каплям к раствору 0,5 г коричной кислоты в 20 мл четыреххлористого углерода. Раствор брома тотчас же обесцвечивается. Необходимо проводить контрольный опыт.

Присоединение азотистого ангидрида (N_2O_3). Во многих случаях, особенно при исследовании терпенов, оправдала себя реакция присоединения азотистого ангидрида. Испытуемое вещество растворяют в эфире и через раствор пропускают азотистый ангидрид или смесь окислов азота, получаемую при взаимодействии мышьяковистого ангидрида и азотной кислоты. Образуются бимолекулярные нитрозиты, бесцветные в твердом состоянии. Иногда их удается осадить из бензольного раствора лигроином и таким образом получить в чистом виде.

Присоединение хлористого нитрозила (NOCl). Вещество растворяют и ледяной уксусной кислоте, добавляют амил- или этилнитрит и встряхивают с раствором концентрированной соляной кислоты в ледяной уксусной кислоте. Продукт присоединения хлористого нитрозила большей частью выпадает в твердом виде.

Реакция с перманганатом. При действии перманганата калия при низких температурах по двойной связи должны вообще присоединяться две гидроксильные группы*. Но обычно действие окислителя вызывает разрыв двойной связи. Эта простая и хорошо изученная реакция, протекающая преимущественно в нейтральной или щелочной среде, сопровождается обесцвечиванием перманганата и выпадением осадка перекиси марганца. Испытуемое вещество растворяют в каком-либо подходящем растворителе, устойчивом по отношению к перманганату (контрольная проба), добавляют в некоторых случаях несколько капель раствора щелочи или соды и обрабатывают по каплям примерно 1-процентным раствором перманганата калия. Быстрое исчезновение фиолетовой окраски указывает на присутствие в веществе двойной связи.

* Впервые эта реакция установлена русским ученым Е. Е. Вагнером [Е. Е. Вагнер, ЖРФХО, 20, 24, 72, 250 (1892)].—Прим. ред.

В качестве растворителей применяют чаще всего воду, ацетон, бензол, пиридин и уксусную кислоту. Пригоден и этиловый спирт, однако только при условии проведения контрольного опыта.

Пример. 0,1 г коричной кислоты растворяют в растворе соды и при встряхивании или перемешивании прибавляют по каплям раствор перманганата калия; тотчас же должно наступать обесцвечивание.

Следует принять во внимание, что существует много соединений, хотя и не содержащих двойных связей углерод-углерод, однако неустойчивых как по отношению к перманганату, так и бром; в таких случаях обесцвечивание реактива может привести к ошибочному заключению о присутствии непредельного соединения. Обесцвечивание брома может быть вызвано и реакцией замещения, но последнюю можно отличить по выделению бромистого водорода.

При действии перманганата могут окисляться спиртовые гидроксильные, а также альдегидные группы, вызывая обесцвечивание. У таких соединений приходится защищать реакционноспособные группы. С этой целью гидроксильную группу предварительно ацетилируют, а альдегидную превращают в группы ацетала и затем на эти производные действуют перманганатом. С другой стороны, существует ряд ненасыщенных соединений, не присоединяющих брома [13].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ВОДОРОДА (ГИДРИРОВАНИЕ)

Присоединение водорода к многим непредельным соединениям в присутствии катализаторов протекает очень легко. В качестве катализаторов применяют или никель, или благородные металлы, такие, как платину или палладий. В литературе имеются многочисленные описания способов приготовления соответствующих катализаторов*.

Соединения, перегоняющиеся без разложения, можно гидрировать, пропуская их в парообразной форме вместе с водородом над нагретым катализатором. Никелевый катализатор, пригодный во многих случаях, готовят, пропитывая раствором нитрата никеля, не содержащего хлора, черепки пористой тарелки (величиной с небольшую горошину), высушивая их и нагревая в чашке (лучше никелевой) до темнокрасного каления, до тех пор пока по выделении окислов азота весь нитрат не превратится в окись. Обработанные таким образом черепки после охлаждения помещают в трубку для сжигания и восстанавливают окись никеля при 200° в токе водорода. В заключение пары исследуемого соединения вместе с водородом пропускают над нагретым восстановленным никелем.

Гидрирование можно производить и в жидкой фазе. Для этой цели никель осаждают на кизельгуре. Достаточно активный кизельгур-никелевый катализатор можно получить, приливая тонкой струей раствор нитрата никеля известной концентрации к кипящей, хорошо перемешиваемой взвеси чистейшего кизельгура в водном растворе вычисленного количества бикарбоната натрия. Никель осаждается на кизельгуре в виде карбоната никеля в весьма раздробленной форме. Его отсасывают, промывают горячей водой до исчезновения в промывных водах реакции на карбонат и высушивают при 110°. Смесь кизельгура с карбонатом никеля переносят в трубку для сжигания и нагревают в токе очищенного водорода до 350—400°. После нагревания в течение 3 час. катализатор становится темнокоричневым; ему дают охладиться в токе водорода, а затем, чтобы лишить никель пиррофорных свойств, пропускают в течение 15 мин. ток углекислоты. Готовый катализатор рекомендуется тотчас же

* Метод гидрирования для определения степени ненасыщенности (водородного числа) впервые предложен А. С. Фокиным [А. С. Фокин, ЖРФХО, 40, 700 (1909)]. — Прим. ред.

использовать для гидрирования. В лабораториях пользуются большей частью палладием или платиной, также осажденными на носителе. В качестве последнего применяют кизельгур, уголь или сульфат бария.

Соответствующее количество хлорида палладия (II) увлажняют несколькими каплями концентрированной соляной кислоты и растворяют в воде. Этот раствор вносят в водную суспензию тщательно очищенного кизельгура и при сильном встряхивании обрабатывают разбавленным раствором карбоната натрия до слабощелочной реакции. Следует избегать избытка карбоната натрия. Затем декантируют, переносят кизельгур на воронку для отсасывания и промывают водой. Высушивают в сушильном шкафу при 50° и затем в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Следует тщательно избегать отравления катализатора (например сероводородом). Соотношение между количествами кизельгура и хлорида палладия (II) обуславливается требуемым содержанием палладия в катализаторе.

Активный катализатор палладий-сульфат бария может быть приготовлен по Паалю: 14,9 г хлорида бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) растворяют в 100 мл воды, обрабатывают 38 мл 0,5-процентного раствора хлорида палладия (II) и осаждают на холоду сульфат бария раствором 7 г сульфата натрия в 100 мл воды. Сразу же при перемешивании добавляют раствор соды до слабощелочной реакции, причем палладий осаждается на тонко распределенном осажденном сульфате бария в виде $\text{Pd}(\text{OH})_2$. Когда закончится выпадение осадка, его промывают, декантируя дистиллированной водой до тех пор, пока в промывных водах не останутся лишь следы хлора. Тогда переносят осадок на фильтр и промывают два раза водой до полного исчезновения хлора. Катализатор высушивают на фильтре в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. По этой прописи получается 10 г катализатора, содержащего 1% чистого палладия. Перед применением катализатор смачивают эфиром и восстанавливают при $50-60^\circ$ в токе водорода.

Приготовление палладиевого катализатора на угле. 5 г чистейшего прокаленного животного угля встряхивают в течение 10—15 мин. с 25 мл 0,2—0,5-процентного водного раствора хлорида палладия (II) при одновременном пропускании тока водорода. Отсасывают адсорбат, промывают его водой, высушивают над пятиокисью фосфора в высоком вакууме и обрабатывают водородом до насыщения катализатора.

Гидрирование соединений, содержащих двойные связи, производят в специальном приборе, так называемой утке для встряхивания, соединенной с газовой бюреткой, наполненной водой в качестве запирающей жидкости. Бюретку при помощи трехходового крана присоединяют к водородному аппарату Киппа (цинк и разбавленная соляная кислота) или к водородной бомбе. Водород очищают, пропуская его через растворы нитрата серебра, едкого кали и перманганата калия. Утку укрепляют в аппарате для встряхивания, вносят в нее известное количество палладиевого катализатора, смачивают несколькими миллилитрами эфира и пропускают водород для восстановления окиси палладия. Катализатор приобретает черную окраску. Затем удаляют эфир при длительном пропускании тока водорода, причем погружают утку в водяную баню, нагретую до 70° . Кран утки закрывают и, опустив бюретку с водородом, устанавливают в утке пониженное давление. В воронку, соединенную с уткой, вливают раствор испытуемого вещества в этиловом спирте, уксусноэтиловом эфире и каком-либо другом подходящем растворителе и открывают кран, причем раствор вливается в утку. Бюретку наполняют водородом и соединяют с уткой. Поглощение водорода отсчитывается по изменению объема газа в бюретке. При этом удается определить и скорость поглощения водорода испытуемым ненасыщенным соединением.

Водородное число. Количество присоединенного водорода выражается в виде водородного числа; оно соответствует весовому количеству

водорода, поглощенному 10 000 частей вещества, или количеству водорода в весовых процентах, умноженному на 100. Расход водорода, измеряемый в миллилитрах, пересчитывается на граммы.

Определение водородного числа по Грюну [14]. Прибор для определения водородного числа состоит из нескольких частей (рис. 1): *А*—колба, вмещающая 5—10 мл раствора, с припаянной вводной трубкой и боковым косо припаянным отростком. Последний закрывается пришлифованной пробкой *Б*, которая заканчивается лодочкой для помещения катализатора. В пришлифованных частях как горла, так и пробки имеются маленькие отверстия. Вращая пробку, можно добиться совпадения отверстия *Л* в пробке с отверстием *К* в горле отростка и создать сообщение с наружным воздухом, а таким образом уравнивать давление внутри прибора.

К горлу колбы пришлифована насадка *В*, заканчивающаяся чашечкой *Д*, наполненной на $\frac{1}{3}$ ртутью. Последнюю покрывают слоем парафинового масла высотой около 0,5 см. К мешалке *Е* при помощи отрезка резиновой трубки герметично присоединен колокол *Г*, погруженный в чашечку. Верхний конец мешалки пропущен через направляющую трубку и соединен, как обычно, со шкивом. Чтобы облегчить движение мешалки через ртуть, полезно утяжелить шкив, накладывая на него металлическое кольцо весом 20—30 г. Прочность соединений между пришлифованными частями прибора обеспечивается спиралями, надетыми на крючки, припаянные в соответствующих местах.

Для измерения газа пользуются газовой бюреткой или просто калиброванной трубкой *И*, соединенной с уравнительным сосудом.

Газовая бюретка должна иметь объем не менее 120—150 мл. Ее наполняют водородом из запасной 10-литровой склянки, соединенной с одной стороны при помощи Т-образной трубки с газовой бомбой и бюреткой, а с другой стороны с уравнительным сосудом. В качестве наполняющей жидкости применяют 50-процентный раствор щелочи. Изогнутая трубка с краном *Ж* соединяет бюретку с сосудом для гидрирования, а трубка с краном *З*—с резервуаром для водорода.

Навеску вещества для определения подбирают таким образом, чтобы на гидрирование расходовалось 50—80 мл водорода. Если известно иодное число испытуемого вещества, то на основании его можно вычислить, какова должна быть навеска, чтобы расход водорода лежал в указанных пределах.

Испытуемое вещество взвешивают в колбе *А*, приставшие к стенкам частицы смывают растворителем, приливаемым из пипетки.

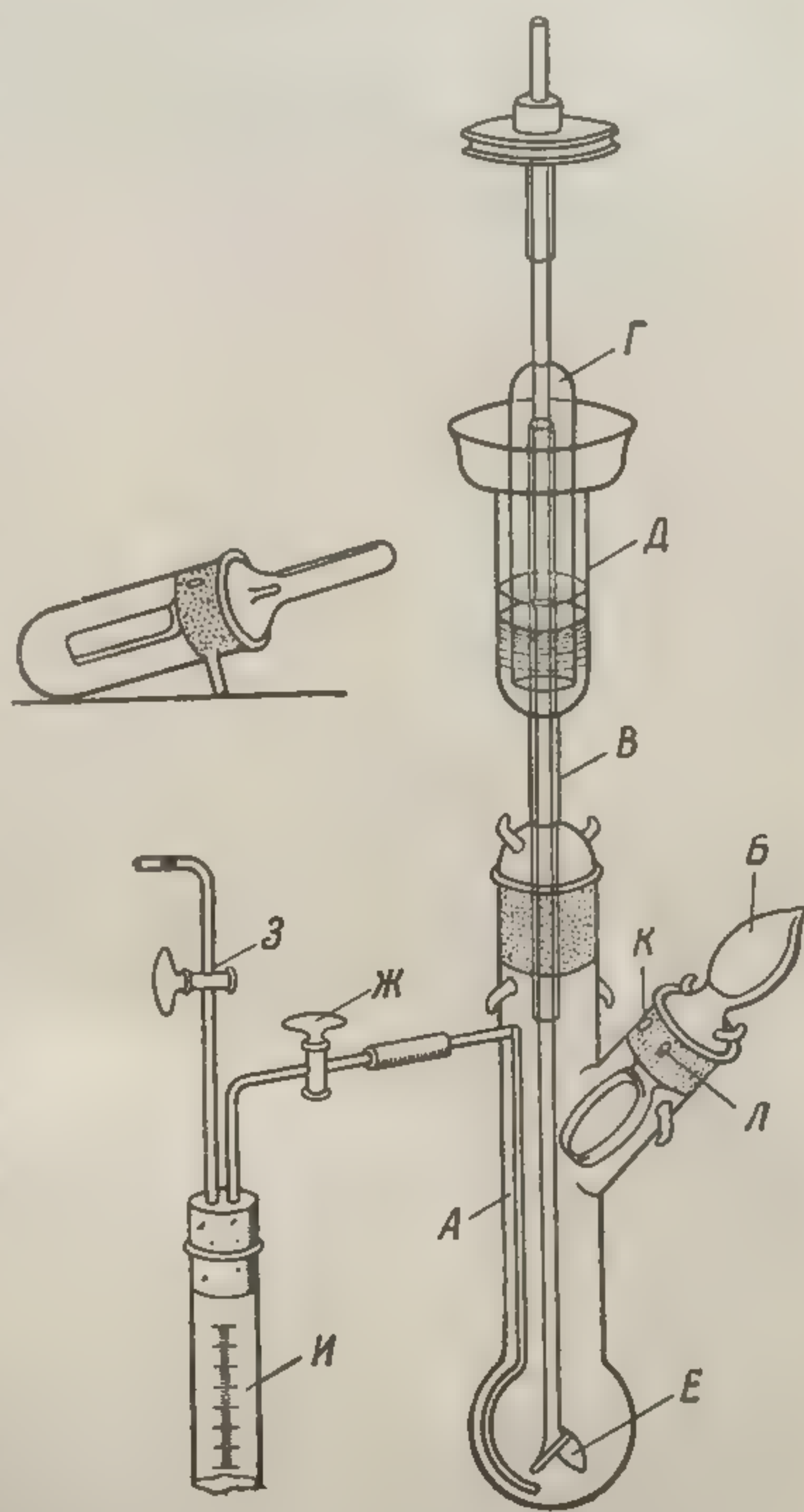


Рис. 1.

В качестве растворителей, понятно, можно применять только насыщенные, не поглощающие водорода вещества; рекомендуется нефлуоресцирующее парафиновое масло или жидкие при комнатной температуре эфиры жирных кислот, например этилбутират. Растворитель прибавляют в таком количестве, чтобы общий объем смеси в колбе достигал 5—6 мл. Загруженную колбу соединяют при помощи отрезка вакуумного каучука встык с изогнутой трубкой бюретки и с насадкой (тщательно смазать шлифы). Чтобы вытеснить воздух, пропускают течение 5 мин. через Ж сильный ток водорода при открытом отростке. Между тем заготавливают пробку с катализатором. Чтобы во время взвешивания избежать соприкосновения катализатора с воздухом, пользуются стеклянным стаканчиком, имеющим шлиф с отверстием, в который вставляется пробка Б с катализатором. Во время взвешивания стаканчик держат закрытым, а затем, вращая хорошо смазанную пробку, добиваются совпадения отверстий в пробке и стаканчике, ставят стаканчик в эксикатор, эвакуируют последний и впускают водород, чтобы полностью насытить катализатор. Когда из прибора воздух будет полностью вытеснен и катализатор насытится водородом, пробку Б с лодочкой, наполненной катализатором, быстро вставляют в отросток так, чтобы совпали отверстия К и Л и через них мог бы проходить замедленный ток водорода. Через 5 мин. прерывают сообщение с наружным воздухом, поворачивая пробку, и вытесняют из прибора последние остатки воздуха. С этой целью ток водорода усиливают настолько, чтобы давление его превысило давление столба ртути и водород прорвался бы через ртутный запор. После этого закрывают кран Ж, наполняют бюретку водородом и отключают ее от источника водорода.

Воздух должен быть полностью удален из прибора, так как иначе на восстановление остаточного кислорода израсходуется заметное количество водорода. В целях контроля, подняв соответственно уравнильный сосуд, соединяют колбу для гидрирования с бюреткой, закрывают кран Ж и наблюдают, не опускается ли уровень ртути в чашке по отношению к уровню в колоколе, т. е. нет ли уменьшения объема водорода. В таком случае повторяют вытеснение водородом. Если окажется, что воздух удален нацело, то уравнивают давление в колбе для гидрирования с наружным давлением следующим образом: открыв кран Ж и подняв уравнильный сосуд, создают в А несколько повышенное давление, затем кран Ж закрывают и на мгновение соединяют отверстия К и Л (следы воздуха, могущие проникнуть внутрь, немедленно восстанавливаются водородом); совпадение уровней ртути указывает на достигнутое уравнивание давлений.

В бюретке устанавливают давление, равное наружному, соединяют ее с колбой, открыв кран Ж, и делают отсчет.

Затем давление повышают на 10 см водяного столба и поворачивают пробку Б так, чтобы катализатор упал из лодочки в жидкость. Шлиф и отверстия в пробке смазывают коллодием. Закрыв асбестовым экраном нижнюю часть отростка, приводят в движение мешалку и нагревают колбу в масляной бане. Уменьшение объема газа вследствие поглощения водорода вначале маскируется расширением газа и жидкости в результате нагревания. Жидкость начинает подниматься по вводной трубке, чему препятствуют, осторожно поднимая уравнильный сосуд и устанавливая в бюретке повышенное давление (но не больше 15—20 см водяного столба, так как предельное давление, которое удерживает столб ртути в колоколе, не превышает 30 см).

Постепенно повышают температуру до 120—140°. Во время поглощения, становящегося энергичным при 70—80°, поддерживают постоянное давление, поднимая уравнильный сосуд по мере поглощения водорода. Гидрирование протекает равномерно до тех пор, пока не поглотится 0,9 всего потребного водорода (до этого момента расходуется 1—2 мл в минуту), но затем поглощение замедляется. Реакция считается законченной, когда при постоянной температуре

жидкость начнет подниматься по вводной трубке. Общая продолжительность определения составляет около часа.

Тогда удаляют масляную баню и опускают уравнильный сосуд в соответствии с уменьшением объема вследствие охлаждения до тех пор, пока вся система не придет в состояние равновесия. Как только выравниваются давление и температура, производят окончательный отсчет.

Иодное число гидрирования. Наряду с водородным числом введено, в частности в химии жиров, понятие о иодном числе гидрирования. Это число показывает, сколько частей водорода, перечисленных на эквивалентное количество иода, поглощается 100 частями жира. По Кауфману [15], иодное число гидрирования имеет особенное значение для соединений с конъюгированными двойными связями, так как только это число достаточно точно характеризует все присутствующие кратные связи. Определение основано на объемном измерении водорода, израсходованного на гидрирование. Подробное описание см. [16].

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОИДОВ

Из методов анализа непредельных соединений, основанных на присоединении галоидов, наиболее распространенным является метод определения иодного числа. Под иодным числом подразумевается количество иода, присоединяющегося в известных условиях к 100 частям испытуемого вещества. Иодное число имеет прежде всего значение для исследования жиров.

Наиболее старый метод определения иодного числа—метод Гюбля. Было найдено, что присоединение галоида протекает гладко и дает воспроизводимые результаты в спиртовом растворе иода и сулемы. Подробное исследование химических превращений, протекающих при смешении спиртовых растворов иода и сулемы, показало, что при этом образуется хлорид иода, который и присоединяется по двойной связи. Поэтому Вийс предложил применять для определения иодного числа непосредственно раствор хлорида иода в уксусной кислоте. Ганус вместо хлорида иода рекомендует бромид иода. Впоследствии были сделаны попытки заменить иод бромом (хотя и существовало опасение, что помимо реакции присоединения в некоторых случаях будет происходить замещение бромом). Количество присоединенного брома выражается в эквивалентах иода.

На основе реакции присоединения брома разработаны имеющие практическое значение методы: Розенмунда и Кунгена (с применением сульфата дибромпиридиния), Винклера и Кауфмана [17а].

Особенно широкое распространение получил последний метод, который и будет здесь изложен.

Если пользоваться чистейшим метиловым спиртом, насыщенным бромидом натрия, то можно приготовить вполне устойчивые растворы брома в метиловом спирте.

Приготовление раствора брома. К 1 л метилового спирта (технического, перегнанного над известью или чистого) добавляют 120—150 г высушенного при 130° бромида натрия, декантируют раствор и приливают из маленькой бюретки 5,2 мл брома.

Ход определения. В маленьком стаканчике взвешивают требуемое количество испытуемого ненасыщенного соединения (например жира), опускают стаканчик в колбу емкостью 250 мл с пришлифованной пробкой и соединение растворяют в 10 мл чистого четыреххлористого углерода или хлороформа. Затем вливают измеренное количество раствора брома с избытком примерно 50%; часть NaBr при этом выпадает из раствора. Смесь оставляют на 30 мин. при комнатной температуре в темном месте, затем вливают 15 мл 10-процентного раствора иодида калия и 50 мл воды и титруют иод.

соответствующий избытку брома, 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала, прибавляемого к концу титрования. При анализе некоторых ненасыщенных соединений реакцию смесь после добавления раствора брома оставляют стоять в течение 2 час. или нагревают в течение 30 мин. в воде при 40—50° и титруют после охлаждения.

Таким же путем проводят и контрольное определение. Количество раствора иода, приливаемого к навеске, зависит от величины ожидаемого иодного числа и величины навески. Так как работать с большими объемами брома нежелательно, то обычно при анализе жиров применяют 25 мл раствора брома. Соответственно этому количеству для анализа берут следующие навески жиров, которые, конечно, могут быть пересчитаны и на другие объекты: 0,12—0,1 г для жиров с высоким И. Ч. (120 и выше: льняное масло, ворвань); около 0,2 г для жиров со средним И. Ч. (61—120: миндальное, кунжутное, оливковое, арахисовое масла); 0,5—0,3 г для жиров с низким И. Ч. (21—60: сало, масло, какао); 1,0—0,5 г для жиров с весьма низким И. Ч. (до 20: пальмовое, кокосовое масло).

Р а с ч е т. e —навеска в граммах; a —миллилитры 0,1 н. раствора тиосульфата, израсходованные при проведении контрольного опыта; b —миллилитры 0,1 н. раствора тиосульфата, израсходованные на определение.

$$\text{И. Ч.} = \frac{1,269 \cdot (a - b)}{e}$$

В целях экономного расходования иодида калия при определении иодного числа по Кауфману предложен следующий прием [18]: 0,1—0,2 г масла растворяют в колбе в 10 мл хлороформа и прибавляют 25 мл раствора брома (см. выше). Одновременно ставят контрольный опыт. Через 2 часа смесь разбавляют водой в количестве 50—60 мл и немедленно титруют 0,1 н. раствором мышьяковистой кислоты до едва заметной желтой окраски (a мл). Затем добавляют 0,5 мл 10-процентного раствора иодида калия и раствор крахмала и титруют до конца 0,1 н. раствором тиосульфата (b мл). Соответственные количества растворов в контрольном опыте составляют a^1 и b^1 мл.

Р а с ч е т. Так как расход тиосульфата составляет всего 0,3—0,4 мл, то нет смысла при вычислениях уравнивать факторы растворов мышьяковистой кислоты и тиосульфата при условии, конечно, что они не слишком разнятся друг от друга.

e —навеска в граммах; $m = a^1 + b^1$ —общее количество миллилитров 0,1 н. раствора, израсходованного на титрование контрольной пробы; $n = a + b$ —общее количество миллилитров 0,1 н. раствора, израсходованного на определение.

$$\text{И. Ч.} = \frac{1,269 \cdot (m - n)}{e}$$

Предложен метод определения ненасыщенности (иодных чисел), основанный на присоединении брома в парах; такой метод, не требующий расхода иодида калия, повидимому, может найти общее применение [19].

ПРИСОЕДИНЕНИЕ РОДАНА [176]

Кауфман нашел, что родан $(\text{CNS})_2$ также присоединяется по двойной углеродной связи. Родан применяется для определения роданового числа. Так как родан реагирует с иодидом калия, выделяя иод, то его можно титровать тиосульфатом. Кауфман предложил родановое число (Р. Ч.) как новый показатель в органическом анализе, обозначающий количество родана, присоединяющегося к 100 частям ненасыщенного соединения, выраженное в эквивалентах иода. Некоторые соединения с несколькими двойными связями присоединяют родан иногда в количестве, меньшем, чем это соответствует числу

двойных связей. Титрование иодидом калия в присутствии крахмала. Родановое число. Согласно...

Приготовить 100-процентный раствор родана в уксусной кислоте. Для установления...

Ход опыта. Водный раствор родана иодидом калия. Титр не должен быть выше 0,1 н. Родановое число. Расчет расхода в миллилитрах.

При действии родана на ненасыщенные соединения. Реакция открыта русскими учеными в 1913 году.

двойных связей. Так, линолевая кислота с двумя двойными связями присоединяет 4 атома брома и только две группы родана. Разница между иодным и родановым числом используется практически для определения олеиновой кислоты в присутствии линолевой.

Родан весьма чувствителен к воде, поэтому приходится работать с безводными растворами. Родан получают, действуя бромом на роданид свинца, согласно следующему уравнению:



Приготовление раствора родана. В качестве растворителя служит 100-процентная ледяная уксусная кислота, перегнанная над хромовым ангидридом; ее готовят, исходя из 99-процентной кислоты, которую для окончательного обезвоживания обрабатывают 10% уксусного ангидрида и затем перегоняют. Если исследуемые неопредельные соединения плохо растворимы в уксусной кислоте, к ней прибавляют 30% чистейшего четыреххлористого углерода, перегнанного над пятиокисью фосфора. Приготовленный таким образом растворитель фильтруют по 200 мл в склянки с притертыми пробками; к каждому 200 мл добавляют 6 г чистейшего роданида свинца и оставляют на 8 дней без доступа света. По мере надобности к приготовленному раствору роданида свинца в уксусной кислоте приливают по каплям из бюретки 0,6 мл брома и перемешивают до обесцвечивания. Дают отстояться и быстро фильтруют через высушенную при 100° воронку с двойным фильтром. Раствор родана должен быть совершенно бесцветным.

Для установки титра в тщательно высушенную колбу с притертой пробкой из бюретки с делениями по 0,05 мл выливают 20 мл раствора родана и при помощи широкого цилиндра сразу же добавляют в колбу 20 мл водного раствора иодида калия, хорошо перемешивают, разбавляют 40 мл воды и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата.

При проведении контрольных опытов, один из которых делается в начале определения, второй—в конце, также применяют 20 мл раствора родана. Титр не должен меняться в течение 24 час.

Ход определения. Испытуемое неопредельное соединение взвешивают в маленьком стаканчике в количестве 0,1—0,12 г для веществ с высоким иодным числом, 0,2—0,3 г—с средним иодным числом и 0,5—1,0 г с малым иодным числом. Стаканчик переносят в колбу с пришлифованной пробкой и приливают из бюретки в случае низких и средних иодных чисел по 20 мл, а в случае высоких иодных чисел 40 мл раствора родана. Смесь оставляют на 24 часа в темном месте; иногда при этом постепенно выпадают желтые продукты роданирования. Добавляют сразу 20 мл (соответственно 40 мл) 10-процентного раствора иодида калия, разбавляют 40 мл воды и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата. Таким же путем ставят два контрольных опыта.

Расчет. e —навеска в граммах; a —расход 0,1 н. раствора тиосульфата в миллилитрах на титрование контрольной пробы (средняя величина); b —расход в миллилитрах при определении.

$$\text{Р. ч.} = \frac{1,269 \cdot (a - b)}{e}$$

ПРИСОЕДИНЕНИЕ КИСЛОРОДА; РЕАКЦИЯ С ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА*

При действии гидроперекисей кислот на ненасыщенные соединения в безводных средах происходит присоединение по двойной связи атома кислорода с образованием оксосоединений. Кипячением с водой или водным раствором

* Реакция гидроперекиси бензоила с ненасыщенными соединениями была впервые открыта русским ученым Н. А. Прилежаевым [ЖРФХО, 42, 1935 (1910); 43, 609 (1911); 44, 613 (1912)].—Прим. ред.

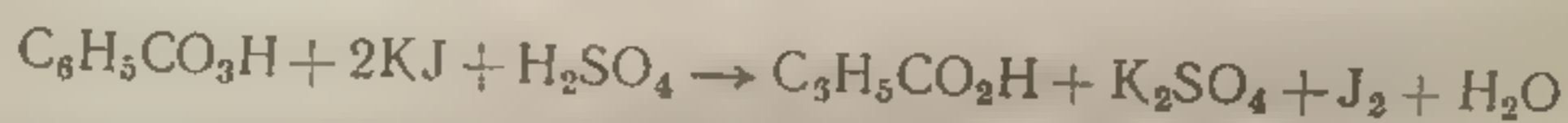
щелочи оксосоединения могут быть превращены в дигидроксильные производные. Так как количество перекиси может быть определено иодометрически, то приведенная реакция применяется для количественного определения содержания ненасыщенных соединений. В качестве реактива чаще всего применяется гидроперекись бензойной кислоты, а ■ последнее время гидроперекись фталевой кислоты.

Приготовление раствора гидроперекиси бензоила [20]. Необходимое количество перекиси бензоила растворяют в бензоле, высушенном над металлическим натрием, и к охлажденному ледяной водой раствору приливают также охлажденный раствор этилата натрия, приготовленный из металлического натрия, взятого в количестве несколько большем, чем 0,1 веса перекиси бензоила, и растворенного в 18-кратном количестве абсолютного спирта. Осадок пербензоата натрия отсасывают, два раза промывают эфиром и без дальнейшей обработки растворяют в достаточном количестве ледяной воды. Для удаления образующегося бензойного эфира водный раствор извлекают несколько раз эфиром. Чтобы избежать повышения температуры, вносят кусочки льда.

К водному раствору пербензоата натрия добавляют хлороформ и подкисляют разбавленной серной кислотой, взятой в количестве, несколько превышающем вычисленное, причем в хлороформ переходит выделяющаяся в виде масла гидроперекись бензоила; хлороформный слой отделяют от водного и разбавляют хлороформом до 250 мл. Хлороформный раствор сушат над сульфатом натрия.

Определение содержания гидроперекиси бензоила в растворе. В коническую колбу вливают 10 мл раствора гидроперекиси, обрабатывают 20 мл 10-процентного раствора иодида калия ■ подкисляют серной кислотой; после 0,5-часового стояния титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата.

Содержание гидроперекиси бензоила вычисляют на основании следующего уравнения:

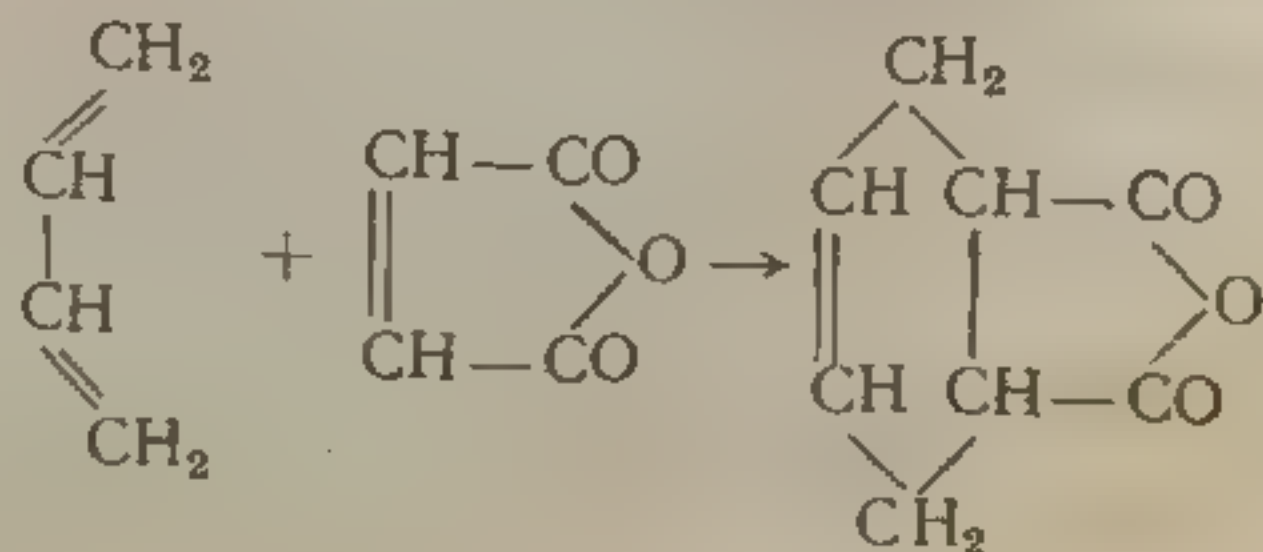


1 мл 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$ соответствует 0,0069 г гидроперекиси.

Ход определения. Приготавливают примерно 0,25 н. раствор гидроперекиси бензоила и растворяют испытуемое вещество в таком количестве хлороформа, чтобы концентрация его составляла около 0,2 н. (по отношению к двойным связям); смешивают оба раствора. Хотя реакция иногда протекает очень медленно, все-таки рекомендуется проводить ее при комнатной температуре. За ходом реакции можно следить, отбирая из реакционной смеси по 5 мл и титруя иодометрически количество неизрасходованной гидроперекиси бензоила. Если требуется выделить продукт реакции, то хлороформ отгоняют на водяной бане и остаток кипятят с водой для удаления бензойной кислоты. В качестве продукта реакции остается оксо- или диоксосоединение.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА; ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЬЮГИРОВАННЫХ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

Дильс и Альдер нашли, что малеиновый ангидрид и другие ненасыщенные соединения присоединяются по конъюгированной двойной связи, например, к бутадиену:



Эта реакция применяется для синтеза многочисленных, ранее бывших недоступными соединений; но она может быть использована и в анализе для открытия конъюгированных связей и, таким образом, для установления строения вещества.

Присоединение малеинового ангидрида происходит иногда уже просто при смешении его с ненасыщенным соединением, но обычно реакцию ведут в растворителе: бензоле, ксилоле, ацетоне и т. д. К некоторым соединениям малеиновый ангидрид присоединяется уже при комнатной температуре, к другим—при повышенной температуре (кипение с обратным холодильником или нагревание в запаянных трубках). В каждом отдельном случае следует выяснить наиболее подходящие условия проведения реакции.

Эта реакция применяется и для количественного определения соединений с конъюгированными двойными связями (диенов). Приготавливают раствор с известным содержанием малеинового ангидрида, действуют избытком его на раствор диена и по удалении продукта реакции избыточный малеиновый ангидрид превращают в растворимую в воде малеиновую кислоту, которую определяют титрованием.

По разности между взятым и найденным после реакции количествами малеинового ангидрида вычисляют содержание соединения с конъюгированными двойными связями.

Раствор малеинового ангидрида. Так как при этом определении следует тщательно избегать влажности, то пользуются чистейшим безводным ацетоном и перегнанным дважды в вакууме малеиновым ангидридом. 10 г последнего растворяют в 1 л ацетона. Найдено [21], что раствор малеинового ангидрида в чистейшем ацетоне сохраняется без изменения в течение 4 недель. Для определения концентрации ангидрида 10 мл раствора смешивают с 100 мл воды, не содержащей углекислоты, причем ангидрид моментально превращается в кислоту. Добавив 4—5 капель индикатора (1-процентный раствор фенолфталеина в чистейшем ацетоне), титруют 0,1 н. раствором едкого натра. 1 мл 0,1 н. раствора соответствует 0,0049 г малеинового ангидрида.

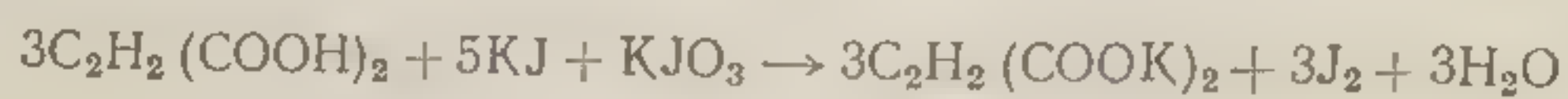
Ход определения. Вещество взвешивают в запаянной с одного конца трубочке из стойкого стекла длиной около 12 мм и с внешним диаметром 6 мм; трубочку помещают в ампулу емкостью около 20 мл (также из стойкого стекла); длина ампулы составляет 100 мм, а внутренний диаметр—около 8 мм. Приливают из пипетки полного стекания 10 мл ацетонового раствора малеинового ангидрида и запаивают ампулу. Таким же образом ставят контрольный опыт. Ампулы нагревают в термостате в течение 20—24 час. при 100°.

По истечении этого времени ампулы охлаждают, вскрывают и их содержимое смывают 80—100 мл воды, не содержащей углекислоты, в коническую колбу. При этом продукт реакции выпадает в виде осадка, а избыток малеинового ангидрида переходит в раствор в виде малеиновой кислоты. Фильтруют и фильтрат титруют 0,1 н. раствором едкого натра, как это описано выше. Разница между данными определения и контрольного опыта указывает на количество малеинового ангидрида, израсходованного на реакцию. Это количество выражает так называемое «диеновое число». При присоединении малеинового ангидрида исчезает одна из двойных связей, что соответствует присоединению двух атомов иода; малеиновый ангидрид пересчитывают на иод и обозначают диеновое число как количество малеинового ангидрида, выраженное в эквивалентах иода, присоединяющееся к 100 частям ненасыщенного соединения.

Определение диенового числа связано иногда с некоторыми затруднениями. В тех случаях когда вместе с аддуктом выделяются и не вступающие в реакцию с малеиновым ангидридом примеси, как это, например, наблюдается при исследовании жиров, то часто при разбавлении водой образуются эмульсии и растворы удается отфильтровать лишь после отстаивания в течение нескольких часов.

Разработан также метод, по которому титрование избытка малеинового ангидрида производится иодометрическим путем [22]. Продукт присоединения (аддукт) и примеси не мешают иодометрическому определению; кроме того, определение диенового числа можно производить в растворителях, не смешивающихся с водой, но увеличивающих скорость реакции. В качестве таких растворителей рекомендуется бензол, толуол и ксилол.

Малеиновая кислота выделяет из подкисленного раствора иодида-иодата калия соответствующее количество иода, которое определяется титрованием тиосульфатом:



Эта реакция протекает количественно только при условии предварительного добавления избытка тиосульфата, который связывают затем избытком 0,1 н. раствора иода, а избыток последнего титруют обычным путем 0,1 н. раствором тиосульфата.

Раствор малеинового ангидрида. Около 10,0 г ангидрида растворяют в 1 л выбранного растворителя. Чтобы установить концентрацию ангидрида, вливают в коническую колбу с притертой пробкой 10 мл раствора, прибавляют 15 мл 4-процентного раствора иодата калия, 15 мл 24-процентного раствора иодида калия и 25 мл 0,1 н. раствора тиосульфата. Оставляют на 2 часа при частом перемешивании, вливают 25 мл 0,1 н. раствора иода и титруют избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата (индикатор—крахмал).

Количество миллилитров тиосульфата, израсходованных на титрование избытка иода, указывает на количество иода, выделенного малеиновым ангидридом из раствора иодида-иодата; один эквивалент иода соответствует 0,5 моля малеиновой кислоты.

Ход определения. Определение производится совершенно таким же путем, как и при ацидиметрическом титровании, за исключением того, что содержимое открытой ампулы сначала смывают 20 мл бензола или другого растворителя, а затем 20—30 мл воды. В этом растворе определяется малеиновая кислота так же, как при контрольном определении.

Последний метод имеет еще одно преимущество, заключающееся в том, что реакцию можно проводить в открытой колбе с обратным холодильником. Трубку с веществом помещают в круглодонную колбу емкостью 250 мл с пришлифованным холодильником длиной 400—500 мм; туда же приливают 10 мл ксилольного раствора малеинового ангидрида. Шлиф смазывают небольшим количеством парафинового масла, устойчивость которого по отношению к малеиновому ангидриду предварительно проверяют. Бросают несколько кипяtilьных камней и нагревают в течение 15 час. до легкого кипения, затем охлаждают, обмывают холодильник, не отъединяя его от колбы, 20 мл ксилола и 20 мл воды и, удалив холодильник, титруют, как сказано выше.

Автор последнего метода указывает, что в случае жиров получаются несколько пониженные диеновые числа, что объясняется влиянием кислорода воздуха. Иодометрическое определение возможно только в случае отсутствия в исследуемом веществе свободных кислот, так как последние также выделяют иод из раствора иодида-иодата. В отсутствие кислот убеждаются предварительной пробой.

СОЕДИНЕНИЯ С ТРОЙНОЙ СВЯЗЬЮ

Соединения с тройной связью примыкают по своему химическому поведению к соединениям с двойной связью. Их ненасыщенный характер обнаруживается также с помощью ряда реакций присоединения. Вообще все те элементы и соединения, которые присоединяют по двойной связи, обычно присоединяют и по тройной.

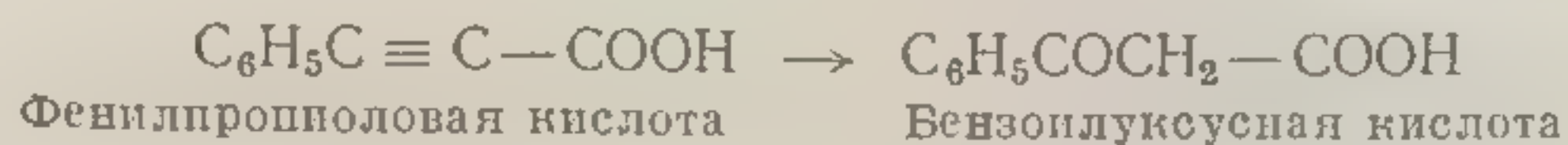
Помимо реакций, являющихся реакциями метана или диенов. Для анализа реакции присоединения вращением группы.

Эта реакция происходит в присутствии тройной

1. Schewket C.
2. Rosenthal E.
3. Hoffmann V.
4. Awe W., Pharm.
5. Wilson C. L.
6. Davidson D.
7. Schütze M.
8. Zimmermann.
9. Ruzicka L.
10. Kaufmann.
11. Слободин.
12. Sabatay S.
13. Bauer K. H.
14. Грюн А., A.
15. Helden, Z.
16. Kaufmann.
- 17a) Kaufmann.
18. Müller A., 1937, стр. 19;
19. Rossmann.
20. Wieland H.
21. Kaufmann.
22. Kaufmann.

Помимо реакций присоединения галоидов наиболее употребительными реакциями, служащими для доказательства присутствия тройной связи, являются реакции присоединения водорода, галоидоводородов, спирта, диазо-метана или диазоуксусного эфира и диазобензолимида.

Для аналитических целей с успехом могут быть использованы гидрирование (стр. 15) и определение иодного числа (стр. 19). Особенно характерна реакция присоединения воды в присутствии серной кислоты, связанная с превращением группы $\text{C}\equiv\text{C}$ в группу $\text{CO}-\text{CH}_2$, например,



Эта реакция может быть использована для качественного доказательства присутствия тройной связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schewket O., Biochem. Z., 224, 329 (1930).
2. Rosenthaler L., Pharm. Acta Helv., 10, 170 (1944); ref. Pharmaz. Zentral-halle Deutschl, 86, 25 (1947).
3. Hoffmann W., Pharmazie, 2, 396 (1947).
4. Awe W., Pharmazie, 3, 492 (1948).
5. Wilson C. L., Analyst, 63, 332 (1938); ref. Z. analyt. Chem., 120, 200 (1940).
6. Davidson D., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 40 (1940); ref. Z. analyt. Chem., 123, 29 (1942).
7. Schütze M., Z. analyt. Chem., 118, 245 (1939—1940).
8. Zimmermann W., Z. analyt. Chem., 118, 258 (1939—1940); Bürger K., Chem. Fabrik, 13, 305 (1940).
9. Ruzicka L., Ann., 471, 25 (1929).
10. Kaufmann H. P., Kirsch P., Fette und Seifen, 50, 314 (1943).
11. Слободин И. М., ЖОХ, 16, 1698 (1946).
12. Sabatay S., Compt. rend., 197, 557 (1933); 198, 276 (1934).
13. Bauer K. H., Ber., 37, 3317 (1904); J. prakt. Chem., 72, 201 (1905).
14. Грюн А., Анализ жиров и восков, вып. 1, Госхимтехиздат, 1932; Grön A., Helden, Z. Dtsch. Fett. und Oel Industrie, 44, 2 (1942).
15. Kaufmann H. P., Keller M. C., Fette und Seifen, 51, 223 (1944).
16. Kaufmann H. P., Baltes J., Ber., 70, 2541 (1937).
- 17a) Кауфман Г. П., Исследования в области химии жиров, Пищепромиздат, 1937, стр. 19; б) стр. 64.
18. Müller A., Fehér L., Fette und Seifen, 51, 171 (1944).
19. Rossmann E., Z. angew. Chem., 48, 223 (1935); 50, 187 (1937).
20. Wieland H., Bergel F., Ann., 446, 28 (1926).
21. Kaufmann H. P., Baltes J., Fette und Seifen, 43, 93 (1936).
22. Kaufmann H. P., Baltes J., Büter H., Ber., 70, 903 (1937); Kaufmann H. P., Heinz H., Fette und Seifen, 51, 258 (1944).

Глава II

УГЛЕВОДОРОДЫ

Открытие отдельных групп углеводородов в смесях и разделение их может быть достигнуто самыми разнообразными методами. Ненасыщенные углеводороды могут быть, например, обнаружены в смесях с насыщенными углеводами при помощи тех же методов, которые применяются для определения кратных связей; эти методы были изложены в предыдущей главе.

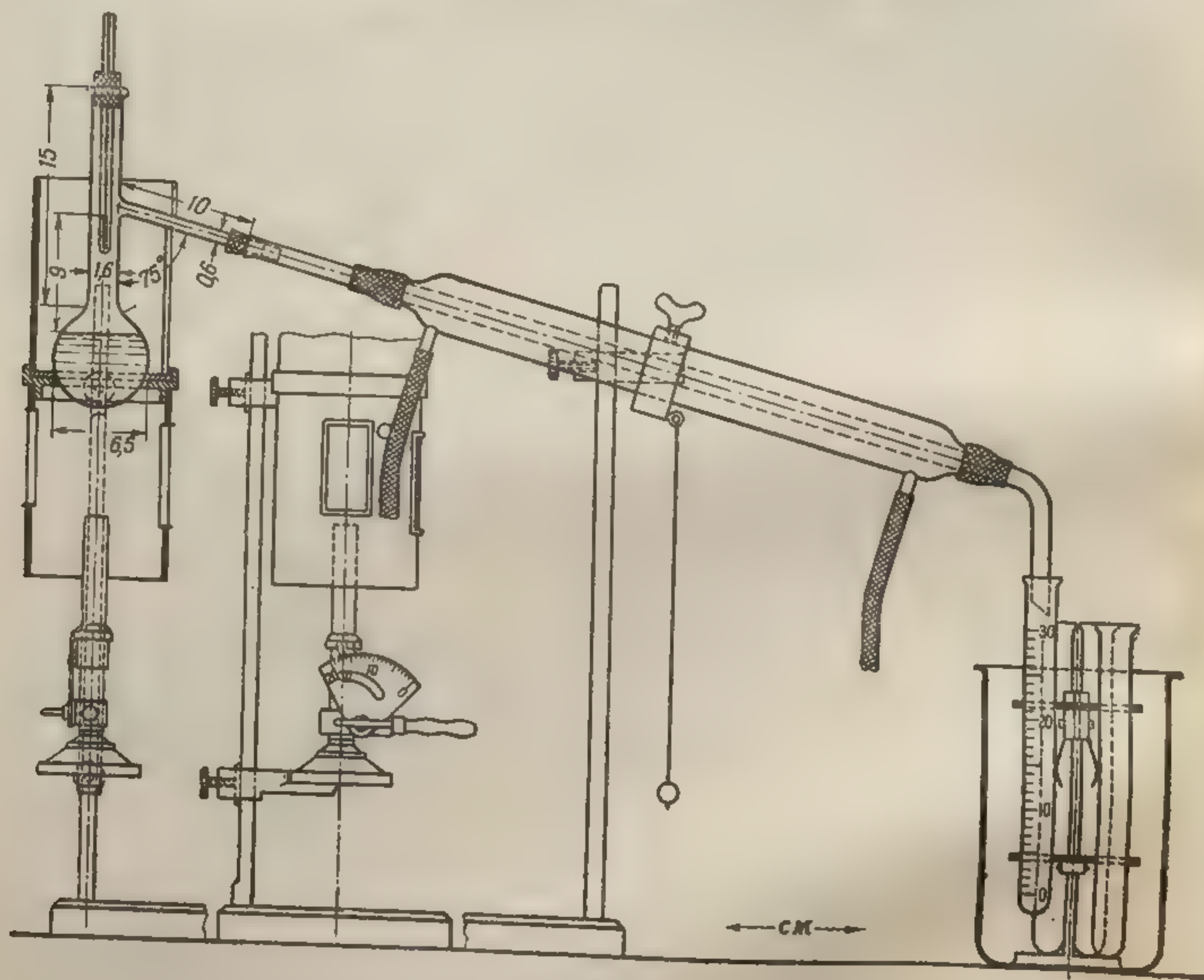


Рис. 2

При исследовании смесей углеводородов, предназначенных в качестве моторных топлив, особенное значение имеет качественное и количественное определение парафиновых углеводородов, обозначаемых далее как бензин, и ароматических, главным образом бензола, иногда в присутствии ненасыщенных углеводородов. В методах, применяемых для этой цели, используются как физические, так и химические свойства углеводородов.

Разделение смесей жидких углеводородов достигается чаще всего при помощи перегонки, обычно в специально предназначенном для этой цели перегонном приборе, предложенном Энглером и Убеллоде (рис. 2). Перегонка

в газовой фазе...
связи...
Приборы...
почти...
родов...
Опреде...
нута при...
збули...
упрощен...
определе...
в смеси...
лить отд...
чащими...
других...
ОТКРЫТ

РАЗ...
И АРОМАТИЧЕС

Асфальт...
рим в бензине...
последний не...
ный асфальт...
гладкий филь...
гомологов фи...
бензин, состо

Смола «д...
ную окраску...
ных углеводор...
и нерастворим...
циклических...
декалик и т.

В измерит...
кончике ножа...
время при час...
родов, не окр...
менее сильна...
раствором см

Пикринов...
с целью откр...
так как легко...
Чистый бензо...
в чистом текс

Метод пр...
содержания а...
пикриновой к

* Автор по...
дородов, по уде...
переработки. Н...
Б. А. К а з а н...
ОХН, 1941, 97...
ЖОХ, 13, 125...
л и н. М. И. Е...
исследования б

в таком приборе дает довольно исчерпывающие данные, отвечающие техническим и таможенным требованиям.

Приборы для более точной дробной перегонки, позволяющие добиться почти количественного разделения жидких смесей, особенно смесей углеводородов, предложены Макурой и Гроссе-Эtringаузом [1]*.

Определения отдельных углеводородов в сложных смесях удается достигнуть при помощи измерения молекулярного веса смеси криоскопическим или эбуллиоскопическим путем [2]. При помощи специальной формулы (позднее упрощенной [3]), основанной на законе Рауля, удается на основании двух определений молекулярного веса достаточно точно вычислить содержание в смеси отдельных составных частей. Этот метод позволяет, например, определить отдельные ароматические углеводороды, находящиеся в смеси с алифатическими. Метод оказался пригодным и для исследования смесей соединений других классов. Подробное описание см. [4].

ОТКРЫТИЕ ПАРАФИНОВЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

РАЗЛИЧНАЯ РАСТВОРЯЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПАРАФИНОВЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К КРАСКАМ, СМОЛАМ И Т. П.

Асфальт. Асфальт легко растворяется в бензоле и совершенно нерастворим в бензине. Асфальт предварительно промывают бензином до тех пор, пока последний не перестанет окрашиваться. Такой очищенный и тонко измельченный асфальт в количестве, помещающемся на кончике ножа, высыпают на гладкий фильтр и заливают испытуемой пробой. В присутствии бензола и его гомологов фильтрат окрашен в желтый с переходами до коричневого цвет; бензин, состоящий из парафиновых углеводородов, дает бесцветный фильтрат.

Смола «драконова кровь». Эта смола легко растворяется, давая темнокрасную окраску в бензоле и его гомологах, а также в неполностью гидрированных углеводородах, таких как циклогексен, метилциклогексен, тетралин и т. п., и нерастворима в парафиновых углеводородах и всех сполна гидрированных циклических углеводородах, например в циклогексане, метилциклогексане, декалине и т. д. [5].

В измерительный цилиндр с пробкой вливают 100 мл пробы, вносят на кончике ножа тонкоизмельченную драконову кровь и оставляют на некоторое время при частом встряхивании. Бензин, состоящий из насыщенных углеводородов, не окрашивается, в присутствии же бензола и т. п. появляется более или менее сильная окраска. Эту пробу можно выполнить и с помощью пропитанной раствором смолы бумаги, полоску которой вносят в испытуемую пробу.

Пикриновая кислота. Пикриновая кислота также может быть применена с целью открытия ароматических углеводородов в присутствии алифатических, так как легко растворяется в первых и совершенно нерастворима в последних. Чистый бензол растворяет около 10% пикриновой кислоты, в то время как в чистом гексане она совершенно не растворяется.

Метод пригоден и для приближенного количественного определения содержания ароматических углеводородов в бензине [6]. 50 мл пробы насыщают пикриновой кислотой, фильтруют через складчатый фильтр и в аликвотной

* Автор подробно говорит об определении и идентификации ароматических углеводородов, но уделяет весьма мало внимания вопросу исследования нефтей и продуктов их переработки. Наиболее ценными работами в последнем случае являются следующие: Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, О. П. Соловова, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 97; Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, О. Д. Стерлигов, ЖОХ, 13, 125 (1943); Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, П. А. Бажулин, М. И. Батуев, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, Комплексный метод исследования бензинов, Гостоптехиздат, Москва, 1949.—Прим. ред.

части определяют титрованием в присутствии фенолфталеина количество пикриновой кислоты, перешедшей в раствор. Число миллилитров 1,0 н. раствора щелочи, необходимое для нейтрализации 100 г бензина, насыщенного пикриновой кислотой, называют градусом пикриновой кислоты.

Алголевые красители: красный ВТК и G.* Эти красители нерастворимы в бензине, но растворяются в бензоле, его гомологах и в тетралине, окрашивая их в красный цвет [7].

Испытание бензина на присутствие бензола. В колбу с притертой пробкой вливают 20 мл пробы и вносят на кончике ножа краситель; колбу оставляют на 2 часа при частом встряхивании, фильтруют через двойной фильтр в стеклянный цилиндр диаметром около 16 мм и рассматривают цвет фильтрата сверху или сбоку на белом фоне. Чистый бензин бесцветен, бензол и смеси бензина и бензола имеют в зависимости от содержания бензола более или менее интенсивную окраску**. Автор нашел, что алголевый красный G более чувствителен; при помощи этого красителя удастся обнаружить в бензине присутствие даже 5% бензола.

Все перечисленные методы открытия ароматических углеводородов имеют ограниченное применение, так как присутствие соединений иных классов может ввести в заблуждение. Например, драконова кровь растворяется также в метиловом, этиловом и амиловом спиртах, эфире, хлороформе, сероуглероде, окрашивая их в темнокрасный цвет. Алголевые красные ВТК и G нерастворимы в таких ненасыщенных углеводородах как амилен, гексен или нафтен, а также в метиловом, этиловом, амиловом и высших спиртах, почти нерастворимы в альдегидах, незначительно в кетонах, эфире и сероуглероде.

Изатинсерная кислота. Были сделаны попытки использовать с целью открытия бензола цветную реакцию с изатинсерной кислотой, которую дает тиофен, присутствующий в обычном бензоле. Однако эта проба ненадежна, так как и бензин, содержащий ненасыщенные углеводороды, часто дает с изатинсерной кислотой зеленоватую или коричневую окраску.

РАЗЛИЧНАЯ СМЕШИВАЕМОСТЬ С ДРУГИМИ ЖИДКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Растворимость в смеси анилина и этилового спирта. Смесь из равных объемов анилина и 96-процентного спирта, не смешивающаяся с парафиновыми углеводородами, сразу дает однородный раствор после добавления всего 5% бензола [8].

В мерный цилиндр вливают 2 мл смеси анилина и спирта и прибавляют 5 мл испытуемого бензина. В случае чистого бензина внизу весьма быстро отделяется слой анилина, к которому иногда примешан спирт. Чтобы получить правильные результаты, следует строго соблюдать указанные соотношения между количествами смеси анилина и спирта и испытуемого бензина.

Растворимость в серной кислоте. Различное отношение алифатических и ароматических углеводородов к концентрированной серной кислоте также использовано в методе доказательства присутствия бензола в бензине. Бензол и его гомологи сульфированы серной кислотой и дают продукты сульфирования, растворимые в серной кислоте; на алифатические углеводороды серная кислота не действует. Однако и этот метод не вполне удовлетворителен по своей точности.

Реакцию сульфирования ведут в специальном приборе. Испытуемый бензин весьма осторожно, иногда при охлаждении, смешивают с дымящей серной кислотой (содержащей 5% ангидрида) [9], переводят смесь в градуированную трубку и отсчитывают объем несulfированного бензина. Этот бензин исполь-

* Алголевые красители — аминоантрахиноновые красители.

** Лаковый красный Ципа В также пригоден для этой цели.

зается для дальнейших рефрактометрических измерений. Само собой понятно, что метод непригоден для тех смесей, в которых помимо предельных и ароматических углеводородов присутствуют и непредельные.

Согласно Гейленготтеру [10], 25 мл испытуемого бензина приливают к 50 мл дымящей серной кислоты, содержащей 4—5% ангидрида, находящейся в круглодонной колбе емкостью 250 мл; колбу соединяют с пришлифованным холодильником и содержимое хорошо перемешивают встряхиванием. Как только смесь нагреется до 40—50°, ее охлаждают и затем снова перемешивают, продолжая такую операцию до тех пор, пока температура не перестанет подниматься даже при продолжительном встряхивании. Тогда холодильник заменяют пришлифованной градуированной трубкой объемом 25 мл и доливают серную кислоту так, чтобы несulfурированная часть масла, т. е. предельные углеводороды, перешла в градуированную трубку. Умножая объем этих углеводородов на 4, вычисляют содержание несulfурируемых соединений в объемных процентах. Показатель преломления несulfурируемой части у предельных углеводородов не должен превышать 1,4415; более высокий показатель преломления указывает на неполноту sulfурирования или на присутствие тетралина.

Отдельные группы углеводородов удается иногда определить достаточно точно по методу поглощения серной кислотой, осуществляемому в строго соблюдаемых условиях (обработка 85—100-процентной серной кислотой [11]).

Достаточно точные и воспроизводимые результаты [12] дает метод определения одноядерных и двоядерных ароматических углеводородов, кипящих до 270°, основанный на действии 97,5-процентной серной кислоты, но только при строгом соблюдении соотношения между количеством серной кислоты и содержанием ароматических углеводородов в бензине.

Растворимость в диметилсульфате. Бензол растворяется в диметилсульфате, бензин, состоящий из алифатических углеводородов, не растворяется. 10 мл испытуемой пробы энергично перемешивают в цилиндре емкостью 25 мл с 15 мл диметилсульфата. Смесь оставляют на 10 мин. и отсчитывают объем нерастворившегося бензина. Для чистого бензола этот объем равен нулю.

Метод пригоден лишь в тех случаях, когда бензол содержит свыше 20% бензина, так как при более низком содержании бензина результаты определения соответствуют просто чистому бензолу [13, 14].

Было предложено вместо диметилсульфата пользоваться неядовитым диэтилсульфатом. Кроме того, чтобы получить более благоприятные условия растворения, рекомендуется [15] прибавлять к испытуемой пробе чистый нефтяной бензин. 5 мл пробы смешивают с 5 мл чистого бензина и 15 мл диэтилсульфата и нагревают смесь на водяной бане до 25°. Отсчитывают объем верхнего слоя, вычитают из него 5 мл добавленного бензина и умножают остаток на 20. Результат соответствует содержанию парафинов и нафтенных в объемных процентах. О нефелометрических методах см. [16, 17].

Помимо перечисленных выше растворителей для открытия ароматических углеводородов предложены также жидкий сернистый ангидрид, уксусный ангидрид чистый или содержащий сульфоксусную кислоту. Однако даже последний растворитель дает достаточно точные результаты только при содержании бензола выше 50%, при меньшем же содержании результаты всегда ниже истинных на 4—15% [18].

ОТНОШЕНИЕ К АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

Присутствие углеводородов ряда бензола может быть доказано после нитрования испытуемого бензина нитрующей смесью реакциями, свойственными нитросоединениям. 0,5—1,0 г пробы [19] энергично встряхивают в течение минуты с 1 мл концентрированной азотной кислоты и 2 мл 100-процентной серной кислоты. По охлаждении 0,1 мл пробы переносят пипеткой в пробирку

и обрабатывают 1 мл дистиллированной воды, причем нитросоединение выделяется в виде суспензии. К 0,5 мл последней добавляют 1 мл изоамилового спирта и раствор едкого натра до щелочной реакции. В присутствии чистого бензола слой изоамилового спирта остается бесцветным, в присутствии его гомологов появляется буро-коричневая окраска и выделяются в виде хлопьев продукты реакции. Налитый поверх раствора 1 мл ацетона в присутствии бензола окрашивается в интенсивный синий или фиолетовый цвет, подобный цвету раствора перманганата, но переходящий при стоянии снова в коричневый.

Этим способом удастся обнаружить бензол в смесях с этиловым спиртом и трихлорэтиленом.

Для открытия толуола 0,5 мл водной суспензии (см. выше) обрабатывают 1 мл бензилового спирта, встряхивают, добавляют раствор щелочи до щелочной реакции и снова встряхивают. Спиртовый слой окрашен в случае толуола в характерный коричневый цвет, бензол и ксилолы дают лишь слабую серовато-зеленую окраску.

Для открытия ксилола применяют также 0,5 мл водной суспензии (см. выше), смешивают ее с циклогексанолом, подщелачивают раствором едкого натра и встряхивают. Слой циклогексанола окрашивается в интенсивный зеленый цвет, зависящий от м-ксилола, присутствующего в обычном ксилоле в количестве 70—85%.

Бензол и толуол окрашивают циклогексанол в красный цвет, этилбензол — в серо-зеленый, кумол — в темнокоричневый и мезитилен — в светложелтый.

Урк [20] рекомендует для идентификации углеводородов использовать различные окраски, которые дают нитросоединения ароматического ряда с алкоголями щелочных металлов. Нитробензол дает красную окраску (тиофен), китротолуол — зеленую, переходящую затем в красную, и нитроксил — красную с переходами до красно-коричневой.

ОТКРЫТИЕ ЭТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Присутствие этиленовых углеводородов может быть доказано образованием при действии сульфата ртути в кислой среде желтых нерастворимых в воде осадков, разлагающихся со вспениванием при нагревании с соляной кислотой [21].

Реактив. 50,0 г окиси ртути растворяют в смеси из 20 мл серной кислоты и 100 мл воды.

Исследуемый углеводород встряхивают при нагревании с этим реактивом; через некоторое время выпадает продукт присоединения сульфата ртути к этиленовому углеводороду. Бутилен дает аналогичную реакцию и с нитратом ртути, причем образуется нерастворимое в воде оранжево-красное соединение. Присутствие этиленовых углеводородов может быть обнаружено реакцией присоединения брома (см. стр. 14).

РАЗДЕЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Разделение олефинов и ароматических углеводородов представляет весьма трудную задачу, так как углеводороды обоих этих классов растворимы в дымящей серной кислоте. Предполагалось, что серная кислота, не содержащая ангидрида, растворяет только олефины, не действуя на ароматические углеводороды, поэтому для разделения рекомендовалось применять 80—87-процентную серную кислоту [23]. Но, согласно новейшим данным, даже 80-процентная серная кислота поглощает ароматические углеводороды в значительном количестве. См. также [22].

ПАРАФИНОВЫЕ И НАФТЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Отдельные жидкие парафиновые углеводороды удается отличить от нафтеновых по удельному весу и показателю преломления. Нафтены при равном числе углеродных атомов имеют более высокие удельный вес и показатель преломления.

МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОТДЕЛЬНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Отдельные углеводороды проще всего и точнее всего идентифицировать по температурам кипения, но в некоторых случаях как дополнительное доказательство можно использовать реакцию с хлоридом сурьмы (V) [24]. Смесь из одного объема хлорида сурьмы (V) и двух объемов четыреххлористого углерода окрашивается многими ароматическими углеводородами в различные цвета.

0,1 мл исследуемого углеводорода растворяют в 2 мл четыреххлористого углерода и прибавляют по каплям реактив. Бензол, не содержащий тиофена, дает желтую с переходами до красно-желтой окраску; из концентрированных растворов через несколько минут выпадает светлый осадок. Обычный бензол дает сразу желтую окраску, переходящую тотчас в грязнозеленую; вскоре выпадает темный осадок. Нафталин дает желто-коричневую окраску и вскоре темнолиловый осадок; α -метилнафталин—грязнокоричневую окраску; антрацен—интенсивную зеленую окраску и осадок из зеленых хлопьев; фенантрен—нехарактерную коричневую окраску и коричневые хлопья; толуол, ксилол, мезитилен, кумол дают красную окраску, принимающую более темный цвет по мере увеличения числа метильных групп; этилбензол—красную, вскоре переходящую в зеленовато-коричневую; дифенилметан, трифенилметан, флуорен—зеленую окраску и осадок из грязнозеленых хлопьев; инден—голубоватую окраску и темнокрасный липкий осадок. С этим реактивом дают окраски также и другие органические соединения, например, карбазол—интенсивно зеленую; антрахинон с каплей реактива—желтую, при дальнейшем добавлении—осадок, имеющий светлокрасный с переходами до киноварного цвета; фенантренин—темнокрасную окраску. Введение в молекулу галоида мало изменяет характер появляющейся окраски, в то время как присутствие нитро-, амино- и карбоксильной групп делают ее более отчетливой. Дополнительные сведения о цветных реакциях ароматических углеводородов с *p*-диметиламинобензойным альдегидом и нитрозо- β -нафтолом см. [25].

АРОМАТИЧЕСКИЕ И МНОГОЯДЕРНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

БЕНЗОЛ C_6H_6



М.в. 78,11

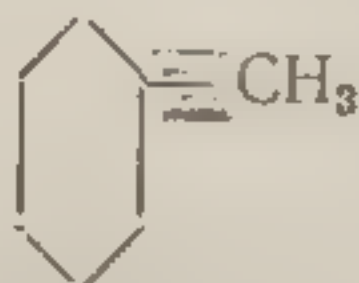
Бензол—бесцветная, сильно преломляющая жидкость своеобразного запаха; т. пл. $5,4^\circ$; т. кип. $80,4^\circ$; $d^{20}_4=0,8786$; $n^{20}_D=1,5014$. Бензол горит светящимся, сильнокопящим пламенем; он легко смешивается со спиртом, эфиром, ацетоном, сероуглеродом и другими органическими растворителями. Бензол является прекрасным растворителем жиров, смол и высших ароматических углеводородов. Бензол дает молекулярные соединения с пикриновой кислотой, хлоридом и бромидом алюминия, хлоридом и бромидом сурьмы (III). При действии дымящей серной кислоты бензол образует бензосульфокислоту, при действии азотной—нитробензол.

О цветной реакции с хлоридом сурьмы (V) см. выше.

Обычный бензол всегда содержит тиофен и поэтому дает индофениновую реакцию.

Проба на присутствие тиофена (индофениновая реакция). В чистую фарфоровую чашку помещают кристаллик изатина и обливают его несколькими миллилитрами концентрированной серной кислоты; сверху наливают слой испытуемого бензола. Незначительные количества тиофена можно обнаружить по появлению синего кольца вокруг кристалла изатина.

ТОЛУОЛ C_7H_8



М.в. 92,13

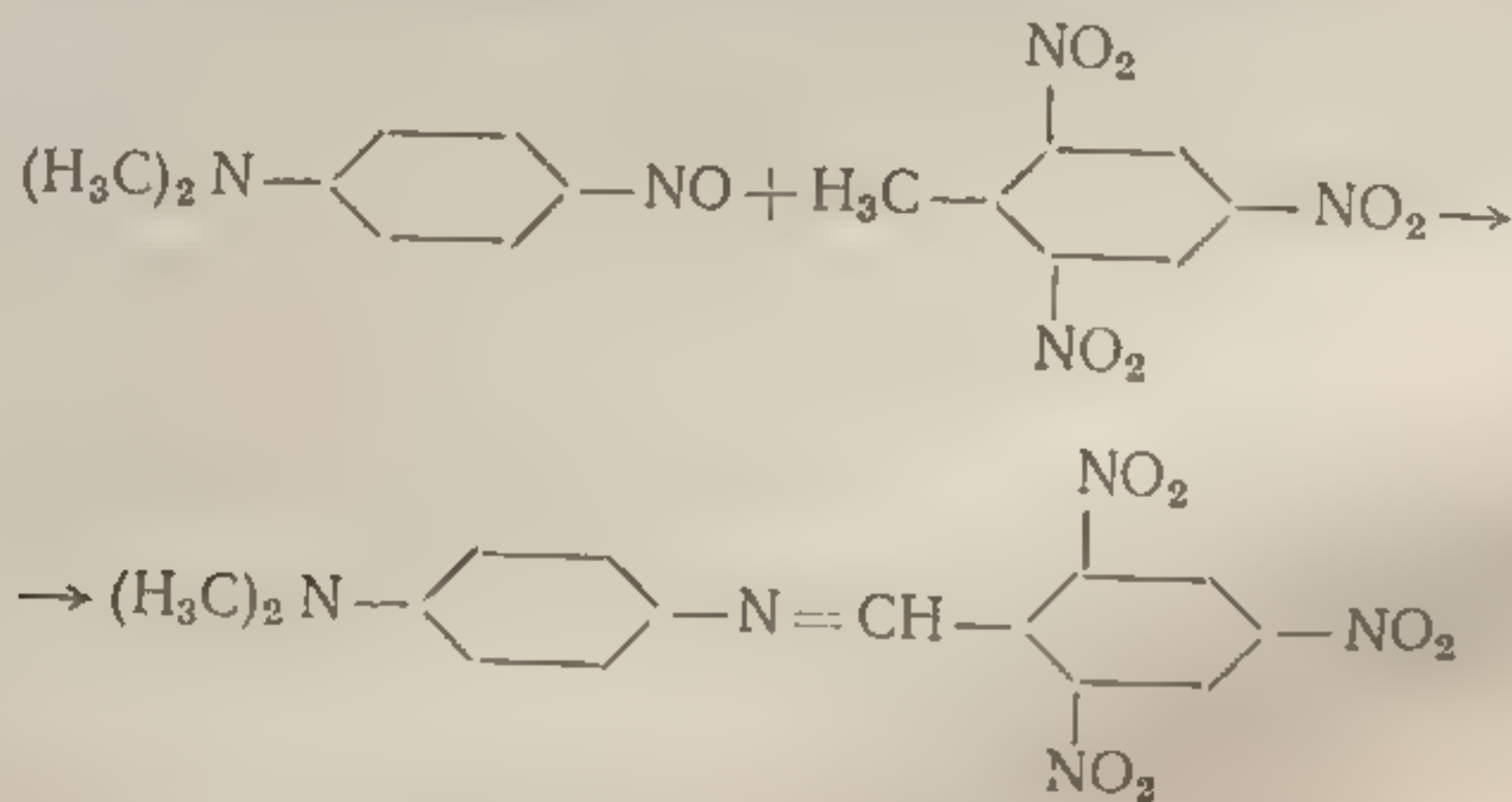
Толуол—бесцветная жидкость с запахом, подобным бензолу; т. пл. — 95° ; т. кип. 111° ; $d^{15}_4=0,8716$; $n^{20}_D=1,4962$; нерастворим в воде, смешивается со спиртом и эфиром; так же как бензол, сульфируется серной, нитруется азотной кислотой.

О цветной реакции с хлоридом сурьмы (V) см. стр. 31.

Окисление. Гомологи бензола легко окисляются при действии перманганата или хромовой кислоты на соответствующие ароматические кислоты. Толуол дает бензойную кислоту.

К нескольким каплям толуола при встряхивании приливают щелочной раствор перманганата. Одновременно с выделением двуокиси марганца удается обнаружить быстро исчезающий запах бензальдегида. Избыток перманганата разрушают добавляя несколько капель спирта, фильтруют смесь и подкисляют фильтрат минеральной кислотой. Выделяется твердая бензойная кислота, которую идентифицируют по температуре плавления.

Для определения толуола в технических продуктах предложен [26] метод, основанный на реакции тринитротолуола с *п*-нитрозодиметиламином, приводящей к образованию, как это было давно известно, *N'*-тринитробензил-иден-*N*-диметил-*п*-фенилендиамина.

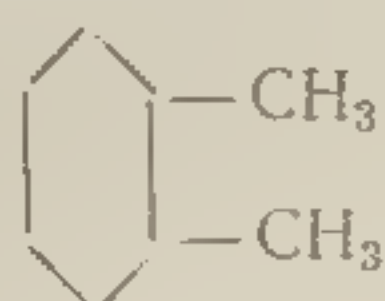


В растворе пиридина в присутствии иода как катализатора реакция протекает количественно. Большие количества динитротолуола мешают реакции. Толуол может быть также превращен в 2,4-динитротолуол и в таком виде выделен и взвешен [27].

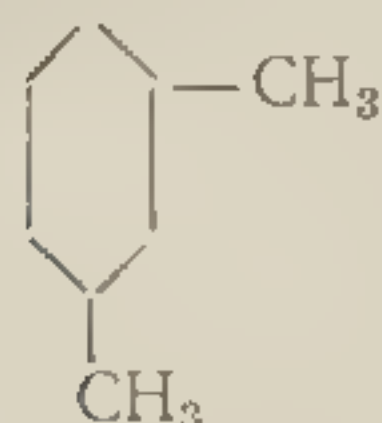
КСИЛОЛЫ C_8H_{10}

М.в. 106,16

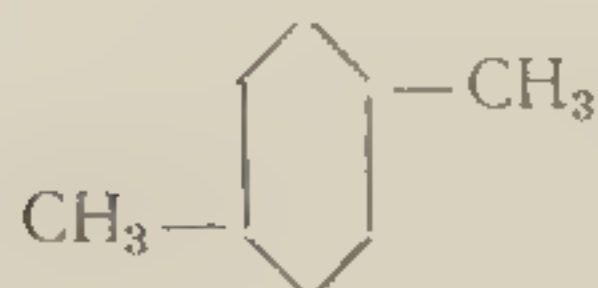
Обычный продажный ксилол содержит все три изомера в меняющихся соотношениях.



o-Ксилол, т. пл. — 28,5°; т. кип. 141,9°;

 $d^{20} = 0,8812$; $n_D^{20} = 1,5057$.

m-Ксилол, т. пл. — 54°; т. кип. 138,9°;

 $d^{20} = 0,8642$; $n_D^{20} = 1,4973$.

п-Ксилол, т. пл. 13,2°; т. кип. 138°;

 $d^{20} = 0,8611$; $n_D^{20} = 1,4956$.

Все ксилолы представляют собой бесцветные жидкости, нерастворимые в воде и легко растворимые в спирте и эфире.

Разделить три изомера ксилола дробной перегонкой не удастся; их возможно разделить только путем предварительного превращения в сульфокислоты под действием серной кислоты при обыкновенной температуре. п-Изомер не сульфонуется и может быть непосредственно выделен в чистом виде; m- и o-изомеры дают растворимые в воде сульфокислоты. Последние могут быть разделены дробной кристаллизацией и обратно превращены в соответствующие ксилолы.

При окислении ксилолы дают отвечающие их строению двухосновные кислоты (см. стр. 32), например п-ксилол дает весьма трудно растворимую в воде терефталевую кислоту.

О цветной реакции с хлоридом сурьмы (V) см. на стр. 31.

Определение содержания m-ксилола в товарном ксилоле. Для определения содержания m-ксилола, находящегося в смеси с другими изомерами, используется реакция нитрования, проводимая в таких условиях [28], при которых m-ксилол практически полностью превращается в 2,4,6-тринитроксилол. Это нитросоединение значительно труднее растворимо в ацетоне, нежели продукты нитрования двух других изомеров, все же остальные примеси в условиях реакции претерпевают глубокое окисление.

5 мл испытуемого ксилола растворяют в 20 мл уксусной кислоты и, охлаждая реакционную смесь ледяной водой, обрабатывают при 15° 25 мл азотной кислоты ($d=1,5$), а затем 40 мл концентрированной серной кислоты. Смесь оставляют при комнатной температуре на полчаса, а затем нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 час. После охлаждения ледяной водой разбавляют смесь 450 мл воды и оставляют при охлаждении на 30 мин. При этом выпадает кристаллический осадок нитропродуктов, который отсасывают и отмывают от кислот водой, взятой в количестве 150 мл. Кристаллический осадок переносят без потерь в коническую колбу емкостью 200 мл и извлекают 100 мл ацетона. По охлаждении отсасывают нерастворенный тринитро-m-ксилол, высушивают его в течение часа при 95° и взвешивают. В полученный вес вносят поправку на растворимость, которая составляет 0,6 г тринитроксилола на каждые 100 мл использованного ацетона. При высоком содержании п-изомера рекомендуется извлечение ацетоном повторить.

НАФТАЛИН $C_{10}H_8$ 

М.в. 128,16

Нафталин представляет собой бесцветные блестящие листочки или пластинки с сильным характерным запахом; т. пл. 80°, т. кип. 218°. Нафталин

сублимируется и легко улетучивается на воздухе; летуч и с водяным паром. Нафталин хорошо растворяется во всех органических растворителях, в воде же практически нерастворим. В расплавленном состоянии нафталин является очень хорошим растворителем многих труднорастворимых органических соединений.

Нафталин дает молекулярные соединения с динитро- и тринитробензолом, пикриновой кислотой и другими нитросоединениями, кроме того, с хлоридом и бромидом сурьмы (III), бромидом мышьяка и хлоридом алюминия.

Молекулярное соединение нафталина с пикриновой кислотой $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, золотисто-желтые кристаллы, т. пл. 149° .

О цветной реакции с хлоридом сурьмы (V) см. на стр. 31.

При окислении нафталина хромовой кислотой в ледяной уксусной кислоте образуется 1,4-нафтохинон.

КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ

Смесь нафталина и окиси ртути кипятят в течение нескольких минут с небольшим количеством концентрированной серной кислоты, добавляют немного резорцина и снова нагревают. Охлажденную массу растворяют в воде, фильтруют и подщелачивают раствором едкого натра. Появляется интенсивная зеленая флуоресценция, заметная более отчетливо при сильном разбавлении [29].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Количественное определение нафталина удобнее всего проводить, осаждая его в виде молекулярного соединения с пикриновой кислотой. Реакцию осаждения рекомендуется вести при охлаждении по меньшей мере до 4° . Прежде чем производить определение нафталина, следует убедиться в отсутствии других углеводородов, дающих подобно нафталину двойные соединения с пикриновой кислотой. Критический обзор работ по вопросу об определении нафталина с пикриновой кислотой см. [30].

Метод осаждения пикриновой кислотой рекомендуется и для определения нафталина в тетралине, так как последний пикрата не дает [31].

Ход определения. Комочек ваты, помещенный в U-образную трубку, пропитывают по каплям испытуемой смесью тетралина и нафталина. U-образную трубку затем соединяют при помощи плотного шлифа без смазки с десятишариковой поглотительной трубкой, наполненной насыщенным раствором пикриновой кислоты. Следует избегать применения каучуковых соединений. При температуре, не превышающей $25-28^\circ$, для испарения смеси нафталина и тетралина через прибор пропускают ток воздуха со скоростью 30—40 л в час. Нафталин удерживается в поглотительной трубке в виде молекулярного соединения с пикриновой кислотой, в то время как тетралин выносится воздухом наружу. Весьма важно поддерживать одинаковую температуру в U-образной и поглотительной трубках, чтобы воспрепятствовать конденсации в поглотительной трубке тетралина, способного растворить молекулярное соединение нафталина и пикриновой кислоты. Осадок двойного соединения отфильтровывают, разлагают горячей водой и выделяющуюся после разложения пикриновую кислоту титруют 0,1 н. раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина.

Большую роль в технике стали играть сейчас метилированные гомологи нафталина. В табл. 1 приведены их температуры кипения и плавления [32].

Антрацен
дающих крас
растворяется
труднее в сп
нения, напри
лом, стифни
Молекул
красные игл
творе тетрал
Окислен
нон. Эта ре
Антрацен
в большом
3 мл концен
или выпаден
можно малом
мовая кисло
5 мин. и раз
щих после г
с т. пл. 285°
Для кол
называемый
ряд недостат
щений, пред
ния [33].
Определе
шают в колб
трубкой и г

Таблица 1
Метилированные гомологи нафталина

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С
1-Метилнафталин	— 22	240—243
2-Метилнафталин	32—33	241—242
1,2-Диметилнафталин	—	265—266
1,4-Диметилнафталин	15—17	262—264
1,5-Диметилнафталин	82	265
1,6-Диметилнафталин	— 97	262—263
1,7-Диметилнафталин	— 84	261—262
2,3-Диметилнафталин	104	265—266
2,6-Диметилнафталин	110	261
2,7-Диметилнафталин	97	262
1,3,7-Триметилнафталин	13	280
2,3,6-Триметилнафталин	102	286
2,3,5-Триметилнафталин	25,3	285

АНТРАЦЕН $C_{14}H_{10}$ 

М. в. 178,22

Антрацен кристаллизуется в виде бесцветных моноклинных табличек, обладающих красивой фиолетовой флуоресценцией; т. пл. 217°; т. кип. 351°; хорошо растворяется в горячем бензоле, в уксусной кислоте, хлороформе и диоксане, труднее в спирте, эфире и ацетоне, дает многочисленные молекулярные соединения, например с пикриновой кислотой, тринитробензолом, хлористым пикрилом, стифниновой кислотой, динитроантрахиноном.

Молекулярное соединение с пикриновой кислотой $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, красные иглы, т. пл. 138°. Антрацен окрашивается хлоридом сурьмы (V) в растворе тетралина в интенсивный зеленый цвет.

Окисление. Антрацен легко количественно окисляется в мезохинон-антрахинон. Эта реакция может служить и целям качественного открытия антрацена.

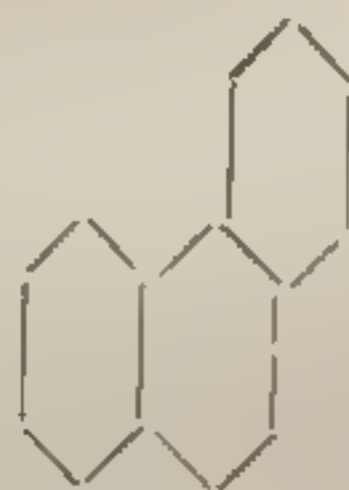
Антрацен в количестве около 1,0 г растворяют при температуре кипения в большом избытке уксусной кислоты и затем уже без нагревания добавляют 3 мл концентрированной серной кислоты. Не обращая внимания на помутнение или выпадение осадка, приливают по каплям раствор 4 г бихромата калия в возможно малом количестве воды. Реакция протекает весьма энергично, и хромовая кислота расходуется почти моментально. В заключение смесь кипятят 5 мин. и разбавляют водой, причем антрахинон выпадает в виде хлопьев, дающих после перекристаллизации из уксусной кислоты тонкие желтые иглы с т. пл. 285°.

Для количественного определения антрацена предложены два метода: так называемый «хёхтский метод» и «метод завода Рютгера». Обоим методам присущ ряд недостатков, что вызвало в литературе появление многочисленных сообщений, предлагающих различные изменения этих методов с целью их улучшения [33].

Определение антрацена по Пираку [34]. Навеску антрацена (1,0 г) помещают в колбу емкостью 150 мл, снабженную пришлифованными холодильной трубкой и градуированной капельной воронкой, и растворяют, нагревая до

кипения в 45 мл ледяной уксусной кислоты. После того как антрацен растворится, приливают по каплям при постоянном и умеренном кипячении раствор 15 г кристаллического хромового ангидрида в смеси из 10 мл уксусной кислоты и 10 мл воды с такой скоростью, чтобы за минуту стекал миллилитр смеси. Прибавление окислителя продолжается до тех пор, пока зеленый вначале раствор не приобретет отчетливого коричневого оттенка; тогда приливают еще 1 мл окислителя и кипятят смесь в течение 30 мин. Смесь охлаждают, поместив колбу на короткий промежуток времени в ледяную воду, разбавляют ее 400 мл холодной воды и фильтруют через стеклянный фильтр № 3. Осадок промывают сначала холодной водой до нейтральной реакции в промывных водах, затем горячим 1-процентным раствором едкого натра до получения бесцветного фильтра ■ снова горячей водой до нейтральной реакции. Фильтр с осадком высушивают при 95—100°. После этого содержимое фильтра переносят в сухой стакан емкостью 250 мл, оставляя тигель с остатком осадка. Антрахинон в стакане обливают 10 мл серной кислоты (моногидрата) и нагревают в течение 20 мин. на кипящей водяной бане, наполненной раствором поваренной соли и имеющей температуру 105°. За это время отдельно нагревают до кипения 25 мл ледяной уксусной кислоты ■ сразу вливают ее в нагретое до 100° содержимое стакана. При охлаждении выпадает антрахинон, образуя мягкую лепешку кристаллов на дне стакана. Как только содержимое стакана охладится до комнатной температуры, стакан помещают на 20 мин. в лед и разбавляют его содержимое 200 мл воды. Первые 50 мл воды следует приливать маленькими порциями, сильно перемешивая круговым вращением. Когда антрахинон осядет, его отфильтровывают через тот же фильтровальный тигель, промывают и высушивают, как указано раньше. По охлаждении тигель взвешивают вместе с пустой плоской чашечкой. Содержимое тигля тщательно при помощи шпателя и бородки пера переносят ■ чашечку, которую вместе с фильтром ставят в термостат, имеющий температуру 180—200°, где антрахинон удаляется сублимацией. Термостат при этой операции нацело не закрывают. По окончании сублимации и по охлаждении взвешивают тигель вместе с чашечкой и остатком. Разница между первым и вторым взвешиваниями равна весу удаленного при сублимации антрахинона. Чтобы вычислить вес антрацена, найденный вес антрахинона умножают на 0,8558.

Колориметрическое количественное определение антрацена и антрахинона при совместном присутствии основано на различном отношении этих веществ к дымящей серной кислоте [35].

ФЕНАНТРЕН $C_{14}H_{10}$ 

М.в. 178,22

Фенантрен представляет собой бесцветные таблички; т. пл. 99° (100,3°); т. кип. 340°; легко растворим ■ бензоле, ледяной уксусной кислоте, хлороформе, четыреххлористом углероде и диоксане; очень легко растворяется также в-этиловом и уксусном эфирах, труднее—в метиловом и этиловом спиртах и в воде. Растворы фенантрена обладают голубой флуоресценцией. Фенантрен дает молекулярные соединения с пикриновой кислотой, хлористым пикрилом, динитробензолом и другими нитросоединениями. Реакция с хлоридом сурьмы (V) приведена на стр. 31.

Фенантрен может
в ледяной кислоте
Фенантрен окис-
ляют фенантреном
непродолжительного
слоя гидроксидов
леза (II), кобальта
реактива. Осадок п

Тетралин—бес-
205—207°; $d_{20}^{20}=0,9$
Тетралин смешива-
том, эфиром, хлор-
творителями в люб-
уксусной кислоты
повышенных темп

Тетралин явл-
вещество, наприме-
кровь); кроме то
и т. д. Присутств-
ния и высокому
Цветные реак-
(декалина).

Существуют
декалин.

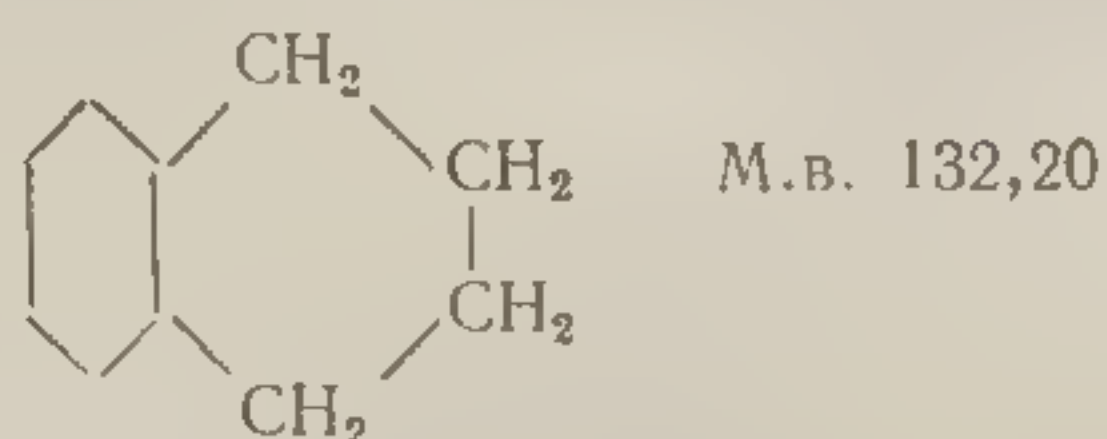
цис-Дека-
транс-Де-

Чистый тов-
форным запахом
пламенения око-
бензином, бензо-
в уксусной кис-
многих смол, ж-
способности как пр

КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ

Фенантрен можно обнаружить, после окисления в фенантренхинон, осаждавая оксим последнего солями железа (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II).

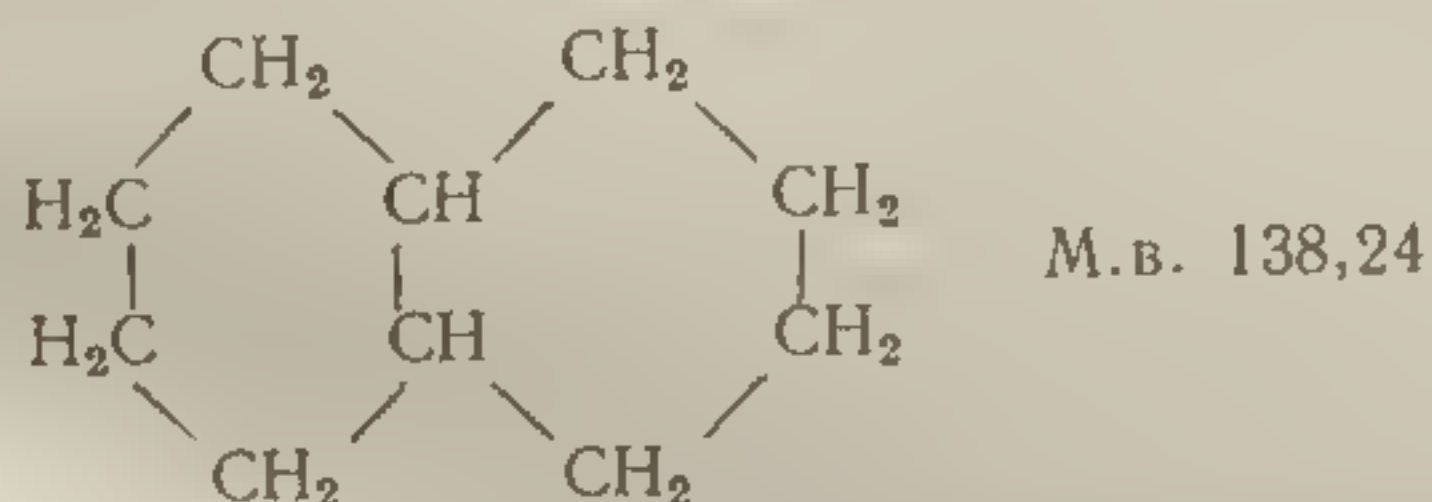
Фенантрен окисляют хромовой кислотой в среде уксусной кислоты, выделяют фенантренхинон и превращают последний в оксим, нагревая в течение непродолжительного времени до кипения со спиртовым раствором солянокислого гидроксиламина. Оксим осаждают в виде труднорастворимых солей железа (II), кобальта (II), никеля (II) или меди (II), избегая применения избытка реактива. Осадок промывают 60-процентным спиртом.

ТЕТРАГИДРОНАФТАЛИН. ТЕТРАЛИН $C_{10}H_{12}$ 

Тетралин—бесцветная жидкость с сильным запахом; т. пл.— 31° ; т. кип. $205-207^{\circ}$; $d_{20}^{20}=0,9732$; $n_D^{20}=1,4804$; температура воспламенения около 78° . Тетралин смешивается с бензином, бензолом, амиловым спиртом, амилацетатом, эфиром, хлоропроизводными, скипидаром и другими органическими растворителями в любых соотношениях. Нерастворим в воде. Три части ледяной уксусной кислоты растворяют одну часть тетралина. На свету, особенно при повышенных температурах, тетралин желтеет.

Тетралин является прекрасным растворителем для многих органических веществ, например каучука, воска, линоксина, жиров, многих смол (драконова кровь); кроме того, он растворяет иод, серу, пикриновую кислоту, камфору и т. д. Присутствие тетралина доказывается по его высокой температуре кипения и высокому показателю преломления.

Цветные реакции тетралина приведены при описании декагидронафталина (декалина).

ДЕКАГИДРОНАФТАЛИН. ДЕКАЛИН $C_{10}H_{18}$ 

Существуют две стереоизомерные формы декалина: *цис*-декалин и *транс*-декалин.

	Т. пл., $^{\circ}C$	Т. кип., $^{\circ}C$	d_{20}^{20}	n_D^{20}
<i>цис</i> -Декалин	-45	193	0,895	1,4805
<i>транс</i> -Декалин	-33	185	0,8695	1,4695

Чистый товарный декалин представляет собой бесцветную жидкость с камфорным запахом; т. кип. $188-189^{\circ}$; $d_{20}^{20}=0,894$; $n_D^{20}=1,507$. Температура воспламенения около 57° . Декалин нерастворим в воде, смешивается с эфиром, бензином, бензолом, хлорированными углеводородами и т. д.; растворяется в уксусной кислоте в отношении 1 : 12,5; декалин является растворителем многих смол, жиров и других органических веществ. По растворяющей способности как продукт полного гидрирования стоит ближе к парафиновым угле-

водородам, чем тетралин. Драконову кровь, линоксин и асфальт растворяет лишь в незначительных количествах. При анализе декалина используются его температура кипения и показатель преломления.

Цветные реакции, позволяющие отличить тетралин и декалин [36].
а) К 1 мл спиртового раствора пробы (1 мл испытуемого углеводорода растворяют в 50 мл 95-процентного спирта) прибавляют 1 мл 30-процентного раствора формальдегида и 10 мл соляной кислоты ($d=1,18$) или 2 мл концентрированной серной кислоты. В случае применения соляной кислоты смесь нагревают до кипения и потом охлаждают. Появляются следующие окраски:

	Тетралин	Декалин
С соляной кислотой	Слабая лимонно-желтая или отсутствие окраски	Желтая с переходами до оранжевой
С серной кислотой	Красно-коричневая с переходами до винно-красной	Желтая с переходами до желтовато-коричневой

б) К 1 мл раствора пробы (см. выше) приливают 5 мл 95-процентного спирта, 2 капли 2-процентного спиртового раствора фурфурола и 10 мл соляной кислоты (уд. вес 1,18) или 2 мл концентрированной серной кислоты. В первом случае нагревают смесь до кипения. Появляются следующие окраски:

	Тетралин	Декалин
С соляной кислотой	Синяя	Желтая
С серной кислотой	Синяя	Темножелтая с зеленым оттенком

УГЛЕВОДОРОДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРОЙНУЮ СВЯЗЬ



Ацетилен—бесцветный газ с довольно приятным эфирным запахом, который заглушается запахом неприятно пахнущих примесей, горит сильно коптящим пламенем; т. пл. $-81,08^\circ$; т. кип. $-83,8^\circ$; вес литра 1,1747 г. Ацетилен хорошо растворяется во многих органических растворителях; бензол и хлороформ растворяют многократные объемы ацетилена, абсолютный спирт и уксусная кислота—шестикратные объемы. Особенно большие количества ацетилена способен растворять ацетон: 1 объем ацетона растворяет при 15° и 760 мм 25 объемов, а под давлением 12 атм 300 объемов ацетилена. В воде ацетилен плохо растворим; вода растворяет при 18° и 760 мм давления равный объем ацетилена, в 100 мл концентрированного раствора поваренной соли растворяется только 0,023 г.

С металлами ацетилен дает ацетилениды (см. ниже), часть которых обладает взрывчатыми свойствами.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Для открытия ацетилена применяют реакции осаждения его в виде ацетиленидов. Ацетилен дает с раствором хлорида ртути (II) белый осадок, с нитратом ртути (I)—черный, с аммиачным раствором хлорида закисной меди—каштаново-коричневый и с нитратом серебра—белый осадок.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

В литературе имеется описание многих методов количественного определения ацетилена [37], однако большая часть из них отличается сложностью и продолжительностью.

Известно, что в газовой смеси...
в смеси ацетилена...
соответствует...
По данным...
Ацетилен...
действием...
тывают...
валентного...

1 молю ацетилена...
Приготовить...
 $[Si(CH_3)_2 \cdot 5H_2O]$...
емкостью 50 мл...
и добавляют 3 г...
ния доливают...
Ход определ...
шивают встряхиван...
хорошо промытый...
мывают, чтобы уда...
ния кислородом в...
с трудом поддающ...
док досуха. Когда...
к ним одну каплю...
в 25 мл растворе...
концентрированно...
после растворени...
определения. Фи...
перманганата.

Реактивом Ит...
деления ацетилена...
лода, добавляя...
Окраска полученн...
определения—отсу...
эталона сравнени...
лового фиолетово...
Реактив Ит...
ацетилена.

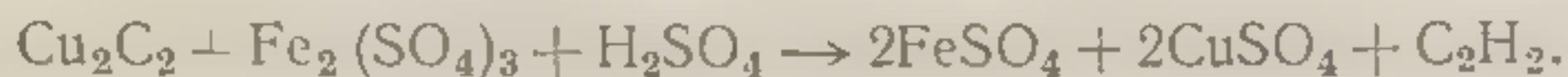
Описан мето...
меди при содерж...
в 4 л газа [42].

1. Масуга Н.
(1939); ref. С.
2. Bing G.
3. Ebert L.
4. Koster F.
5. Dietrich
6. Tausch
7. Formanek
8. Schwartz

Давно уже Шевастелон [37] предложил определять содержание ацетилена в газовых смесях путем титрования азотной кислоты, выделяющейся при действии ацетилена на нитрат серебра. Количество найденной свободной кислоты соответствует содержанию ацетилена.

По данным других исследователей этот метод недостаточно точен.

Ацетилен может также быть осажден в виде ацетиленида меди [38] при действии реактива Илосвайя [39]. Далее осадок ацетиленида меди обрабатывают раствором трехвалентного железа, которое восстанавливается до двухвалентного. Двухвалентное железо титруют раствором перманганата калия.



1 моль ацетилена соответствует два эквивалента перманганата.

Приготовление реактива Илосвайя. 1 г нитрата меди $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ растворяют в небольшом количестве воды в мерной колбе емкостью 50 мл, приливают по каплям 4 мл 20-процентного раствора аммиака и добавляют 3 г солянокислого гидроксилamina. После хорошего перемешивания доливают водой до метки. Раствор быстро обесцвечивается.

Ход определения. Газообразный ацетилен или его раствор перемешивают встряхиванием с реактивом. Осадок ацетиленида меди отсасывают через хорошо промытый длиноволокнистый асбестовый фильтр и тщательно промывают, чтобы удалить адсорбированный гидроксилamin, но избегая окисления кислородом воздуха. Чтобы предотвратить образование вязкой пленки, с трудом поддающейся промыванию и растворению, не следует отсасывать осадок досуха. Когда промывные воды перестанут обесцвечивать прибавленную к ним одну каплю 0,1 н. раствора перманганата, осадок на фильтре растворяют в 25 мл раствора, приготовленного из 100 г сульфата железа (III) и 200 г концентрированной серной кислоты и разбавленных водой до 1 л. Фильтр после растворения осадка и промывания водой пригоден для следующего определения. Филтрат красивого зеленого цвета титруют 0,1 н. раствором перманганата.

Реактивом Илосвайя пользуются также и для колориметрического определения ацетилена [40], причем ацетиленид меди переводят в состояние коллоида, добавляя 2-процентный свежеприготовленный раствор желатины. Окраска полученного раствора сравнивается с эталоном. Необходимое условие определения—отсутствие сероводорода. Перегуд [41] предлагает в качестве эталона сравнения пользоваться раствором смеси метилового красного и метилового фиолетового, разбавленным соответствующим количеством воды.

Реактив Илосвайя пригоден для открытия весьма малых количеств ацетилена.

Описан метод, позволяющий обнаружить ацетилен в виде ацетиленида меди при содержании ацетилена ниже $3,7 \cdot 10^{-4}\%$ (объемн.) или $1,7 \cdot 10^{-5}$ г в 4 л газа [42].

ЛИТЕРАТУРА

1. Macura H., Grosse-Oetringhaus H., Brennstoff.-Chem., 20, 181 (1939); ref. Chem. Fabrik, 13, 128 (1940); Koeppele C., Öl und Kohle, 36, 194 (1940).
2. Ibing G., Z. angew. Chem., 53, 60 (1940).
3. Ebert L., Z. angew. Chem., 53, 128 (1940).
4. Küster F. W., Logarithmische Rechentafeln, 1947, S 56—60.
5. Dietrich K., Analyse und Wertbestimmung der Motorbenzine usw., Berlin, 1905; Schrauth W., Farben-Ztg., 26, 3045 (1921).
6. Tausz J., Schnabel E., Chemiker-Ztg., 43, 726 (1919).
7. Formanek, Chemiker-Ztg., 52, 325 (1928).
8. Schwarz P., Chemiker-Ztg., 46, 401 (1922).

9. Pritzker J., Jungkunz R., Chemiker-Ztg., 47, 313 (1923); Wolff H., ibid., 47, 421; Pritzker J., Jungkunz R., ibid., 47, 422; Kuhn G., ibid., 53, 701 (1929).
10. Heilingötter R., Chemiker-Ztg., 53, 79 (1929); Z. analyt. Chem., 80, 73 (1930).
11. Wendehorst E., Knoche E., Z. angew. Chem., 47, 43 (1934).
12. Riemschneider R., Seifensieder-Ztg., 73, 55 (1947).
13. Valenta E., Chemiker-Ztg., 30, 266 (1906); Z. analyt. Chem., 56, 542 (1917).
14. Gräfe E., Chem. Rev., 14, 112 (1917).
15. Taylor J., Ind. Eng. Chem., 19, 76 (1927).
16. Tizard H. T., Marshall A. G., J. Soc. Chem. Ind., 39, 20T (1921).
17. Desvergues L., Ann. chim. anal. appl. [2], 40, 6—11 (1928).
18. Kattwinkel R., Chemiker-Ztg., 49, 57 (1925).
19. Weber H. H., Chemiker-Ztg., 55, 201 (1931).
20. van Urk H. W., Chem. Weekblad, 20, 169—171; ref. Z. analyt. Chem., 81, 328 (1930).
21. Denigés G., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 39, 908 (1898).
22. Manning A. B., Dept. Sci. Ind. Research, Fuel Research Techn. Paper, No 28, 14 (1930); Z. analyt. Chem., 84, 473 (1930); Towne Ch. C., J. Inst. Petroleum Techn., 17, 134 (1931); ref. Z. analyt. Chem., 89, 237 (1932).
23. Hess W., Z. angew. Chem., 33, 147 (1920).
24. Hilpert S., Wolf L., Ber., 46, 2215 (1913).
25. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 72, 51 (1931).
26. Secareanu S., Ber., 64, 834 (1931).
27. Bruun J. H., Leslie R. T., Schicktanzen S. T., Bureau Stand. J. Research Paper, 6, 363 (1931); Z. analyt. Chem., 88, 466 (1932).
28. Reichel H., Chemiker-Ztg., 55, 744 (1931).
29. Schoorl N., Pharm. Weekbl., 1904, 865.
30. Dellmeier, Chemiker-Ztg., 60, 449 (1936).
31. Brückner H., Gas und Wasserfach., 75, 573 (1932); Z. analyt. Chem., 95, 104 (1933).
32. Clar E., Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin, 1941.
33. Koch K., Z. analyt. Chem., 68, 359 (1926); Sielisch J., Z. angew. Chem., 39, 1248 (1926); Sielisch J., Köppen-Kastrop P., ibid., 39, 1249 (1926); Jakobsohn F., Chemiker-Ztg., 50, 545 (1926); Rhodes F. H., Nichols, Morse C. W., Z. analyt. Chem., 73, 85 (1928).
34. Pirak H., Z. angew. Chem., 41, 232 (1928).
35. Lewis, Ind. Eng. Chem., 16, 1184 (1924); ref. Z. analyt. Chem., 73, 86 (1928).
36. Castiglioni A., Z. analyt. Chem., 101, 414 (1935).
37. Denaeyer, Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 1897, 606; Chevastelon, Compt. rend., 125, 245 (1897); Z. analyt. Chem., 38, 369 (1899).
38. Willstätter R., Maschmann E., Ber., 53, 939 (1920).
39. Ilosvay L., Ilosvay N., Ber., 32, 2697 (1899).
40. Riese W., Z. angew. Chem., 44, 701 (1931).
41. Переруд Е., Каучук и резина, 1937, 63.
42. Pietsch E., Kotowski A., Z. angew. Chem., 44, 309 (1931).

Глава III

ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫЕ

Качественное открытие галоидов в галоидопроизводных производится при помощи реакций, описанных на стр. 12. Кроме того, галоид, стоящий в алифатической цепи, вследствие достаточно большой подвижности может быть открыт в виде иона после кипячения со спиртовым раствором щелочи. Пробу вещества (например, несколько капель хлористого бензила) в течение нескольких минут кипятят со спиртовым раствором едкого кали на водяной бане, затем смесь разбавляют водой, подкисляют азотной кислотой, удаляют фильтрованием или извлекая растворителем не вошедшую в реакцию часть пробы и испытывают остаток нитратом серебра.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Кроме методов Кариуса и других, упомянутых на стр. 13, для количественного определения галоида существует несколько других, основанных на титровании. Эти методы, однако, не имеют общего применения, так как непригодны для определения соединений с трудно отщепляемым галоидом. Наиболее прочно галоид связан в производных ароматического ряда и становится подвижнее лишь после введения в молекулу других заместителей.

Аргентометрический метод [1]. Вещество разлагают в маленькой колбе Кьельдаля концентрированной серной кислотой в присутствии нитрата серебра и сульфата калия. Чтобы избежать улетучивания паров иода при анализе иодопроизводных, колбу соединяют с пришлифованной короткой трубкой, в которую свободно вложены две пробки из стеклянной ваты. Между пробками помещают несколько кристаллов сульфита натрия (рис. 3).

Образующиеся при разложении пары воды и сернистый ангидрид достаточно увлажняют сухой сульфит, так что он служит и хорошим адсорбентом и восстановителем увлекаемого иода.

В колбу Кьельдаля вносят точную навеску (около 0,4 г) нитрата серебра или 25 мл его 0,1 н. раствора; последний выпаривают на открытом огне почти досуха. Затем прибавляют в зависимости от содержания иода 0,2—0,5 г пробы, 3,0 г персульфата калия и 10 мл концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют с предохранительной трубкой и оставляют на 30 мин. После этого нагревают, как при обычном методе Кьельдаля, сначала на маленьком, потом на большом пламени до тех пор, пока серная кислота не обесцветится и не станет прозрачной. На это требуется самое большее 20—30 мин. и лишь в отдельных случаях до 1,5 часа. По охлаждении медленно вливают через трубку 50 мл воды, снимают трубку и смывают содержимое колбы в стакан. Сернистую кислоту окисляют 1-процентным раствором перманганата калия, прибавляемым по каплям, а остаток перманганата обесцвечивают раствором сульфата железа (II).

Избыток нитрата серебра титруют раствором роданида в присутствии железоаммонийных квасцов; 1 мл 0,1 н. раствора соответствует 0,01269 г иода.

Присутствие хлора или брома доказывается качественными реакциями осадка серебряной соли с аммиаком.

лизационный хлороформ высокой чистоты и поэтому применяется для приготовления особо чистого хлороформа.

Под влиянием света, кислорода и влаги хлороформ разлагается с образованием фосгена [5].

Фармакопейный хлороформ стабилизируют, добавляя 1% спирта.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

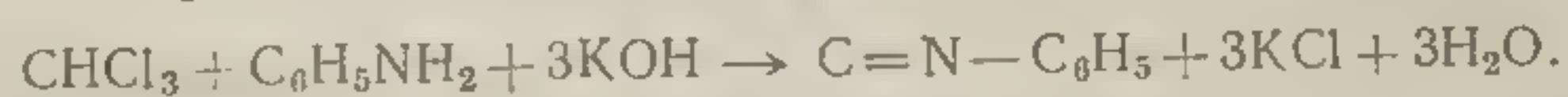
а) 0,1 г α -нафтола растворяют в крепком растворе едкого кали, нагревают до 50° и приливают несколько капель пробы. В присутствии хлороформа появляется синяя окраска, вскоре исчезающая; кислоты осаждают из раствора кирпично-красный осадок.

б) 0,1 г резорцина растворяют в 1—2 мл воды, обрабатывают одним или несколькими миллилитрами раствора, содержащего хлороформ, и несколькими каплями 15-процентного раствора едкого натра и нагревают до кипения. В присутствии даже следов хлороформа появляется красно-желтая окраска, иногда с зеленоватой флуоресценцией. Эта реакция близка к описанной выше.

Циановая реакция основана на превращении хлороформа при нагревании со спиртовым раствором аммиака в цианид аммония. Цианид аммония обычным путем превращают в берлинскую лазурь.

Ход испытания. Исследуемое вещество вместе со спиртовым раствором едкого кали и хлоридом аммония запаивают в трубке и нагревают в течение нескольких часов в обогреваемой паром печи. Продукт реакции кипятят с несколькими кристаллами сульфата железа (II), добавляют 3 капли раствора хлорида железа (III) и подкисляют соляной кислотой. В присутствии хлороформа появляется синий осадок берлинской лазури.

Изонитрильная реакция. К 5 мл воды, содержащей хлороформ, добавляют несколько капель свежеперегнанного анилина и 10 капель 10-процентного спиртового раствора едкого кали и нагревают. Присутствие хлороформа можно обнаружить по характерному запаху фенилизонитрила [6].



Иногда при малых количествах хлороформа запах изонитрила маскируется запахом анилина; в таких случаях полезно после охлаждения подкислить раствор серной кислотой и лишь тогда проверять присутствие изонитрила.

Об испытании чистоты хлороформа для наркоза с бензидином см. [7]. Описание метода, позволяющего отличить хлороформ от четыреххлористого углерода и хлористого метилена, приведено на стр. 45.

Об открытии хлороформа в четыреххлористом углероде и хлористом метилене см. [8].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Омыление спиртовой щелочью (хлороформ как таковой и в лекарственных смесях) [9]. В колбочку емкостью 50 мл с пришлифованной пробкой вливают 5 мл ксилола или толуола и точно взвешенные 8—10 капель пробы. Добавив 25 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого кали, нагревают до кипения в течение часа с обратным холодильником; нейтрализуют разбавленной азотной кислотой и титруют хлор по Фольгарду.

Определение с окисью кальция. Жидкую пробу, содержащую хлороформ, помещают в колбу, снабженную пробкой с двумя отверстиями. В одно из отверстий вставлена изогнутая под прямым углом стеклянная трубка, соединенная непосредственно с трубкой для сжигания, наполненной окисью кальция, не содержащей хлора. Во второе отверстие вставлена также изогнутая трубка, доходящая до дна колбы, конец которой соединен с газометром, наполненным воздухом. Трубку для сжигания нагревают до слабого каления и пропускают

через прибор ток воздуха, увлекающий хлороформ в трубку для сжигания, где он разлагается, образуя хлорид. Хлор осаждают нитратом серебра и по количеству AgCl вычисляют содержание хлороформа. В испытуемой жидкости помимо хлороформа не должно присутствовать никаких других хлорсодержащих соединений.

ИОДОФОРМ CHI_3

М.в. 393,78

Иодоформ представляет собой мелкие блестящие гексагональные листочки или таблички, лимонно-желтого цвета, жирные на ощупь, или кристаллический порошок с пронизывающим, напоминающим шафран запахом; т. пл. 120° . В воде нерастворим, растворяется при 20° в 70 частях 90-процентного спирта и примерно в 10 частях при температуре кипения, растворим в 10 частях эфира, легко растворим в хлороформе, коллодии, трудно растворим в жирных маслах, незначительно — в глицерине. Летуч с водяным паром. При нагревании в тигле выделяются фиолетовые пары.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Иодоформ может быть в большинстве случаев легко распознан по интенсивному характерному запаху.

а) Небольшое количество фенолята калия нагревают с 1—3 каплями разбавленного спиртового раствора иодоформа. Через секунду появляется красный осадок, легко растворяющийся в небольшом количестве спирта с ярко-красной окраской. Чувствительность—0,2—0,3 мг иодоформа [10].

б) Несколько сантиграммов иодоформа сплавляют с 0,5 г едкого кали и 0,2 г тимола. Как сам сплав, так и его спиртовый раствор имеют фиолетовую окраску, которая изменяется в багрово-красную после добавления серной кислоты [11].

в) 0,5 мг иодоформа, суспендированного в 20 мл воды, подкисляют несколькими миллилитрами уксусной кислоты и обрабатывают цинковой пылью или порошком алюминия, взятыми на кончике ножа. Смесь слегка нагревают, оставляют на несколько часов, извлекают водой при кипячении и фильтруют. К фильтрату приливают несколько капель серной кислоты, раствор крахмала, а затем по стенке спускают несколько капель раствора нитрита натрия. В присутствии иодоформа тотчас же появляется интенсивная синяя окраска. Если окраска трудно различима, раствор извлекают хлороформом, слой которого окрашивается в синий цвет даже следами иода. Чувствительность пробы очень высокая [12].

О количественном определении см. на стр. 42.

БРОМОФОРМ CHBr_3

М.в. 252,77

Бромформ—бесцветная жидкость с хлороформным запахом и сладким вкусом; т. пл. 8° ; т. кип. 150° ; $d^{20}=2,8899$; $n_D^{20}=1,5890$. Ничтожно мало растворим в воде, легко—в спирте и эфире.

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД CCl_4

М.в. 153,84

Легколетучая жидкость с запахом, напоминающим хлороформ, со сладковатым острым вкусом, не горит; т. пл. $-24,7^\circ$; т. кип. 77° ; $d^{18}=1,5985$; $n_D^{20}=1,4607$. Смешивается в любых соотношениях с ацетоном, бензином, бензолом, сероуглеродом и многими другими органическими растворителями.

Со спиртом образует смесь, постоянно кипящую при $65,2^\circ$, содержащую 16,05% спирта. Смесь из 86 частей четыреххлористого углерода, 10 частей спирта и 4 частей воды кипит при 62° . Жиры и масла, церезин и парафин, также камфора и каучук хорошо растворяются в четыреххлористом углероде. Часть смол плохо растворима, нитроцеллюлоза нерастворима, ацетилцеллюлоза растворима лишь отчасти.

Анализ четыреххлористого углерода производят при помощи перегонки. Рекомендуется обращать внимание на указанную выше способность четыреххлористого углерода давать постоянно кипящие смеси со спиртом, а также со спиртом и водой.

РЕАКЦИИ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ ОТЛИЧИТЬ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД ОТ ХЛОРОФОРМА [13]

а) Хлороформ восстанавливает раствор Фелинга, четыреххлористый углерод не восстанавливает.

б) К испытуемому веществу прибавляют ничтожные следы иода. Затем вносят соль какого-либо алкалоида, растворимую в хлороформе, но нерастворимую в четыреххлористом углероде. В случае хлороформа фиолетовая окраска иода изменяется в желтую или красновато-желтую, в случае четыреххлористого углерода окраска не меняется. В качестве солей алкалоидов пригодны хлористый папаверин или сернокислый хинин.

РЕАКЦИИ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ РАЗЛИЧИТЬ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД, ХЛОРОФОРМ И ХЛОРИСТЫЙ МЕТИЛЕН [14]

Каплю пробы смешивают в пробирке с 2 мл чистого циклогексанола, кусочком едкого натра величиной в чечевичное зерно и 2,7-диоксинафталином, внесенным на кончике ножа. Смесь ставят на 45 сек. в кипящую гликолевую баню, затем вынимают, сливают жидкость с остатков едкого натра и обрабатывают при встряхивании 2 мл ледяной уксусной кислоты и 4 мл 96-процентного спирта. Появляется следующая окраска:

для четыреххлористого углерода . . . — светлая, желто-коричневая;
для хлороформа — темнокрасная;
для хлористого метилена — сине-стальная.

ТРИХЛОРЭТИЛЕН C_2HCl_3



Трихлорэтилен — жидкость с запахом, напоминающим хлороформ; т. пл. -73° ; т. кип. 86° ; $d^{18}_4 = 1,4660$; $n^{20}_D = 1,481$. В воде растворяются лишь следы трихлорэтилена; с эфиром, спиртом, бензином и хлороформом смешивается во всех отношениях, очень хорошо растворяет жиры, масла, воска, церезин, парафин и смолы. Нитроцеллюлоза в трихлорэтилене нерастворима, однако некоторые ацетилцеллюлозы в известных условиях растворяются. Трихлорэтилен устойчив к действию щелочей и извести. Анализ трихлорэтилена сводится к определению температуры кипения.

Об открытии следов трихлорэтилена в маслах и жирах см. [15].

ВЫСШИЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ И ЦИКЛИЧЕСКИЕ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

В настоящее время ряд алифатических и циклических галоидопроизводных имеет большое значение в качестве высокоактивных контактных ядов для борьбы с вредителями (контактные инсектисиды).

Наибольшее распространение имеют два представителя этих соединений—дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ) и γ -гексахлорциклогексан (гамма-сан, действующее начало 666).

Имеется подробный обзор большого числа подобных соединений, изложенный в виде таблиц, с указанием температур плавления и кипения и снабженный литературными ссылками [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Rupp E., Lemke O., Z. analyt. Chem., 97, 180 (1934); Emde H., Apotheker-Ztg., 26, 309, 316 (1911); Rupp E., Lehmann F., Arch. Pharmaz., 253, 443 (1915).
2. Gutmann A., Z. analyt. Chem., 65, 246 (1924).
3. Leipert Th., Watzlawek O., Z. physiol. Chem., 226, 108 (1934); ref. Z. analyt. Chem., 98, 113 (1934).
4. Heller K., Z. analyt. Chem., 76, 408 (1929).
5. Neu R., Pharmazie, 3, 251 (1948).
6. Hofmann A. W., Ann., 144, 117; Ber., 3, 767 (1870).
7. Schlemmer F., Siegert M., Pharmaz. Ztg., 77, 680 (1932).
8. Weber H. H., Chemiker-Ztg., 61, 807 (1937).
9. Stschigol M., Pharm. Zentralhalle Deutschl., 74, 529 (1933).
10. Lustgarten, Monatsh. 3, 717 (1882); Z. analyt. Chem., 22, 97, 467 (1882).
11. Vitali, Gazz. chim. ital., 1861, 489.
12. van. Melckebeke R., Z. analyt. Chem., 42, 530 (1903).
13. Rozeboom J., Pharm. Weekbl., 72, 689 (1935); Zbl., II, 2096 (1935); Schorl N., Pharm. Weekbl., 72, 751 (1935); Zbl. II, 3954 (1935).
14. Weber H. H., Chemiker-Ztg., 61, 807 (1937).
15. Testoni M., Ann. chim. appl., 27, 497 (1937); ref. Z. analyt. Chem., 120, 293 (1940).
16. Riemschneider R., Zur Kenntnis der Kontakt-Insektizide, Pharmazie, 2, Beiheft 1, Ergänzungsband, Berlin, 1947.

Глава IV

ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

К гидроксилсодержащим соединениям относятся одноатомные и многоатомные первичные, вторичные и третичные спирты с гидроксильной группой в алифатической цепи, одноатомные и многоатомные фенолы, имеющие гидроксильную группу в ароматическом ядре, все соединения, являющиеся одновременно и спиртами и фенолами, а также энолы, т. е. таутомерные формы кетон. К гидроксилсодержащим соединениям могут быть причислены и многие оксисоединения других классов, такие как оксикислоты, оксикетоны и т. п.

В этой главе из всех гидроксилсодержащих соединений рассматриваются лишь спирты и фенолы. Этим группам соединений свойственен ряд общих реакций, различающихся иногда только степенью и скоростью протекания. Но в то же время существуют реакции, имеющие место лишь в случае спиртов или в случае фенолов.

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ

АЦИЛИРОВАНИЕ

Образование сложных эфиров или ацилирование, протекающее под действием кислот, их ангидридов или хлорангидридов, является общей реакцией, свойственной как спиртам, так и фенолам.

В анализе наибольшее значение имеет ацилирование органическими кислотами. Превращение в сложные эфиры, имеющие резкие температуры кипения и плавления, обычно легко получаемые в чистом виде, позволяет характеризовать и спирты и фенолы. При действии щелочей или кислот сложные эфиры распадаются на их компоненты. Это расщепление, или гидролиз, используется при количественном определении ОН-группы, так как количество выделенной кислоты, эквивалентное ОН-группам, может быть в известных условиях точно определено.

Из летучих кислот для ацилирования применяются уксусная и в некоторых случаях бензойная кислота; если в первую очередь стоит вопрос не о количественном определении, а о выделении продуктов ацилирования и определении их элементарного состава и свойств с целью идентификации, то при ацилировании могут быть использованы и другие кислоты.

АЦЕТИЛИРОВАНИЕ

Превращение в сложные эфиры уксусной кислоты (ацетилирование) производится следующим образом: исследуемое ОН-соединение (спирт или фенол) нагревают в течение 0,5—1 часа в колбочке для ацетилирования, снабженной обратным холодильником, с избытком уксусного ангидрида и свежесплавленным обратным ацетатом натрия или калия, взятым в количестве 0,1 веса уксусного ангидрида. По охлаждении до 40—50° добавляют воду в 10-кратном по отношению к уксусному ангидриду количестве и оставляют на 2 часа, чтобы гидролизовать неизрасходованный уксусный ангидрид. Продукт ацетилирования, если

он твердый, отсасывают, хорошо промывают водой, высушивают на пористой тарелке и перекристаллизовывают или, если он жидкий, извлекают эфиром и эфирный раствор промывают раствором бикарбоната. После высушивания над прокаленным сульфатом натрия и фильтрования отгоняют эфир и получают в остатке продукт ацетилирования.

БЕНЗОИЛИРОВАНИЕ

Бензоилирование производится по реакции Шоттена—Баумана, измененной Э. Фишером. Соединение, содержащее группу OH, превращается в эфир бензойной кислоты при действии хлористого бензоила:



Соляную кислоту, выделяющуюся при реакции, связывают, осуществляя бензоилирование в присутствии щелочи (метод 1) или органических оснований (метод 2). В качестве последних пригодны пиридин, хинолин, диметиланилин, которые должны быть безводными и свежеперегнанными. Растворителем служит чистый, не содержащий спирта хлороформ.

Метод 1. Спирт или фенол растворяют или суспендируют в растворе едкого кали или едкого натра в колбе, хорошо закрывающейся притертой пробкой, и добавляют маленькими порциями хлористый бензоил. Перед каждым последующим добавлением смесь встряхивают до тех пор, пока не израсходуется вся предыдущая порция хлористого бензоила, что узнается по исчезновению его запаха. Во время реакции раствор должен оставаться щелочным; в случае необходимости добавляют щелочь. Иногда реакция бензоилирования может быть обнаружена по довольно значительному повышению температуры. Образующийся бензоат выделяется в виде твердого или маслянистого вещества. Когда хлористый бензоил перестанет расходоваться, реакцию заканчивают, продукт реакции отделяют и очищают (например, перекристаллизацией).

Метод 2. Около 0,5 г пробы растворяют в 5 мл хлороформа, добавляют 5 мл безводного пиридина или хинолина и свежеперегнанный хлористый бензоил в количестве, несколько превышающем вычисленное; смесь оставляют при комнатной температуре на 2 часа. Иногда можно подогреть в течение 5—10 мин. на водяной бане. По большей части к концу этого времени выпадает бесцветная кристаллическая масса хлористоводородных пиридина или хинолина. Добавляют сильно разбавленный раствор серной кислоты, причем выделившиеся соли оснований и избыток основания переходят в водный раствор, в то время как бензоат остается в хлороформном слое. После отделения этого слоя, высушивания над сульфатом и отгонки хлороформа выделяют полученный бензоат.

Предложено также проводить бензоилирование хлористым бензоилом в растворе тетралина при высокой температуре (120—200°) [1].

АЦИЛИРОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ 3,5-ДИНИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И АНТРАХИНОН- β -КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Вместо уксусной и бензойной кислот Рейхштейн [2] рекомендует применять 3,5-динитробензойную и антрахинон- β -карбоную кислоты в форме их хлорангидридов. Этим методом удастся идентифицировать даже очень малые количества спиртов; получаемые эфиры хорошо кристаллизуются и весьма трудно растворимы. Они легко могут быть отделены от избытка реагента путем встряхивания их эфирного раствора с разбавленной щелочью, которая количественно разлагает хлорангидрид; ангидрид динитробензойной кислоты, образующейся во время реакции, может быть полностью отделен благодаря хорошей растворимости в эфире. Эта реакция имеет еще одно преимущество,

а именно: получен-
ные молекулярные
следы спиртов про-
а-нафтиламин и бе-

Ход
3,5-динитробензо-
ного спирта и за-
протекает уже
сового нагревани-
тельно промыва-
щелочи и водой.

эфира; их пере-
толуола. Предва-
применяемым д-
спирта, и извл-
после испарени-

Для получ-
динитробензоат
ным в небольш-
некоторых эфи-
водных приведе-

Тем

Ме

Эт

н-1

Из

н-

И

3,5-ди-
разлагаю-
Рейхштей-
ангидрид
4 К. Бауер

а именно: полученные эфиры дают с ароматическими аминами сильно окрашенные молекулярные соединения, что позволяет обнаружить незначительные следы спиртов простой цветной реакцией. Особенно пригодны в данном случае α -нафтиламин и бензидин.

Ход определения. К бензольному раствору хлористого 3,5-динитробензоила прибавляют несколько капель или дециграммов испытуемого спирта и затем пиридин. Этерификация первичных и вторичных спиртов протекает уже при комнатной температуре, третичные спирты требуют 0,5-часового нагревания. Смесь обрабатывают эфиром и эфирный раствор последовательно промывают разбавленной соляной кислотой, разбавленным раствором щелочи и водой. Эфиры динитробензойной кислоты выделяются после отгонки эфира; их перекристаллизовывают из лигроина, петролейного эфира или толуола. Предварительно следует провести слепой опыт с хлорангидридом, применяемым для реакции. Последний растворяют в эфире, не содержащем спирта, и извлекают раствором щелочи. Эфир не должен оставлять остатка после испарения.

Для получения α -нафтиламинопроизводных концентрированный раствор динитробензоата в эфире обрабатывают избытком α -нафтиламина, растворенным в небольшом количестве 80-процентного спирта. Температуры плавления некоторых эфиров 3,5-динитробензойной кислоты и их α -нафтиламинопроизводных приведены в табл. 2.

Таблица 2

Температуры плавления некоторых эфиров 3,5-динитробензойной кислоты и их α -нафтиламинопроизводных

Спирт	Т. пл., С	
	эфиров 3,5-динитробензойной кислоты	α -нафтиламинопроизводных
Метилловый	110—110,5	121—122
Этиловый	93—94	120—121
<i>n</i> -Пропиловый	74—75	103—104
Изопропиловый	121—122	143—144
<i>n</i> -Бутиловый	61—63	92,5—93
Изобутиловый	87—88	105,5—106,5
<i>трет</i> -Бутиловый	141,5—142,5	143—144
Изоамиловый	61—62	104—105
2-Метилбутанол-1	70—70,5	100—101
Диметилэтилкарбинол	117—118	123—124,5
<i>n</i> -Гексиловый	60—61	103—104
<i>n</i> -Гептиловый	47—48,5	57—58
<i>n</i> -Октиловый	61—62	48—49,5
<i>втор</i> -Октиловый	Около 32	66—67
<i>n</i> -Дециловый	56—57	48—51
Аллиловый	49—50	120—121
Циклогексанол	112—113	125—126
Фурфуриловый	80—81	149—150
Гераниол	62—63	68—70
α -Терпинеол	78—79	92—94

3,5-динитробензойные эфиры некоторых высших алифатических спиртов разлагаются при перекристаллизации их из бензина или смеси бензол—толуол. Рейхштейн рекомендует в таких случаях производить этерификацию хлорангидридом антрахинон- β -карбоновой кислоты.

Несколько капель спирта вместе с хлорангидридом антрахинон- β -карбоновой кислоты, растворенные в смеси бензол—эфир—пиридин, оставляют стоять в течение длительного времени или нагревают в течение короткого времени, растворив в смеси бензола и пиридина. Реакционную смесь фильтруют, промывают фильтрат разбавленной соляной кислотой и затем встряхивают с 1 мл 50-процентного раствора едкого кали, сливают и заново встряхивают со свежим раствором щелочи. После вторичного фильтрования отгоняют растворитель и перекристаллизовывают эфир антрахинон- β -карбоновой кислоты. Температуры плавления некоторых эфиров антрахинон- β -карбоновой кислоты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Температуры плавления некоторых эфиров антрахинон- β -карбоновой кислоты

Спирт	Температуры плавления эфиров антрахинон- β -карбоновой кислоты, °C	Спирт	Температуры плавления эфиров антрахинон- β -карбоновой кислоты, °C
Метилловый	167—168	Циклогексанол	117—118
Этиловый	147—148	<i>n</i> -Гептиловый	76— 77
<i>n</i> -Пропиловый	115—116	<i>n</i> -Октиловый	86— 87
Изопропиловый	140—141	<i>втор</i> -Октиловый	50— 52
<i>n</i> -Бутиловый	122—123	<i>n</i> -Дециловый	91— 92
Изобутиловый	121—122	Гераниол	68— 70
Изоамиловый	88—89	Фарнезол	37— 43
2-Метилбутанол-1	99—100	Фурфуриловый	160—161
Диметилэтилкарбинол	98—99	Аллиловый	159—160
<i>n</i> -Гексиловый	88—89		

ДРУГИЕ АЦИЛИРУЮЩИЕ СРЕДСТВА

Кроме ацилирующих средств, перечисленных выше, для характеристики спиртов и фенолов пригодны хлорангидриды пропионовой, лауриновой, нитро- и бромбензойной, анисовой, бензол- и -*п*-толуолсульфокислот. Ацилирование проводится аналогично описанным выше реакциям в соответствующих индифферентных растворителях.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Количество уксусной или бензойной кислот в продуктах ацилирования, полученных ацетилизацией или бензоилированием (стр. 47), определяют омылением спиртовым 0,5—0,1 н. раствором едкого кали. Выбор концентрации раствора щелочи обуславливается количеством вещества, подвергающегося анализу.

Приготовление спиртового раствора щелочи требует особой тщательности, так как такие растворы легко могут оказаться окрашенными. Наилучший способ приготовления состоит в следующем: едкое кали, в количестве, несколько превышающем требуемое для приготовления раствора желаемой концентрации, например 30 г КОН для 0,5 н. раствора, растворяют в 30 мл воды, раствор охлаждают и доливают до 1 л абсолютным спиртом. Такой раствор оставляют стоять в течение 1 дня защищенным от света; если в нем выпадает осадок карбоната калия, то его быстро фильтруют через складчатый фильтр. Этим путем удается приготовить раствор едкого кали, долго остающийся бесцветным. Омыление проводят в широкогорлой колбе емкостью 150 мл из устойчивого по отно-

шению к щелочам стекла. Перед первым употреблением колбу следует раза два прокипятить с 30 мл спиртового раствора щелочи. В колбе взвешивают 0,5—1,0 г продукта ацетилирования или бензоилирования, растворяют в 20—50 мл нейтрального по фенолфталеину спирта, приливают 20 или 30 мл 0,5 н. спиртового раствора щелочи и затем кипятят с обратным холодильником на асбестовой сетке на небольшом пламени в течение 0,5—1 часа, после чего охлаждают и титруют избыток щелочи 0,5 н. раствором соляной кислоты. Титр 0,5 н. раствора щелочи устанавливается при каждом определении контрольным опытом, состоящем в том, что такой же объем 0,5 н. раствора щелочи, как и при основном определении, кипятят в точно такой же колбочке в течение равных промежутков времени и титруют по охлаждению 0,5 н. раствором соляной кислоты. Разность между обоими определениями соответствует количеству едкого кали,

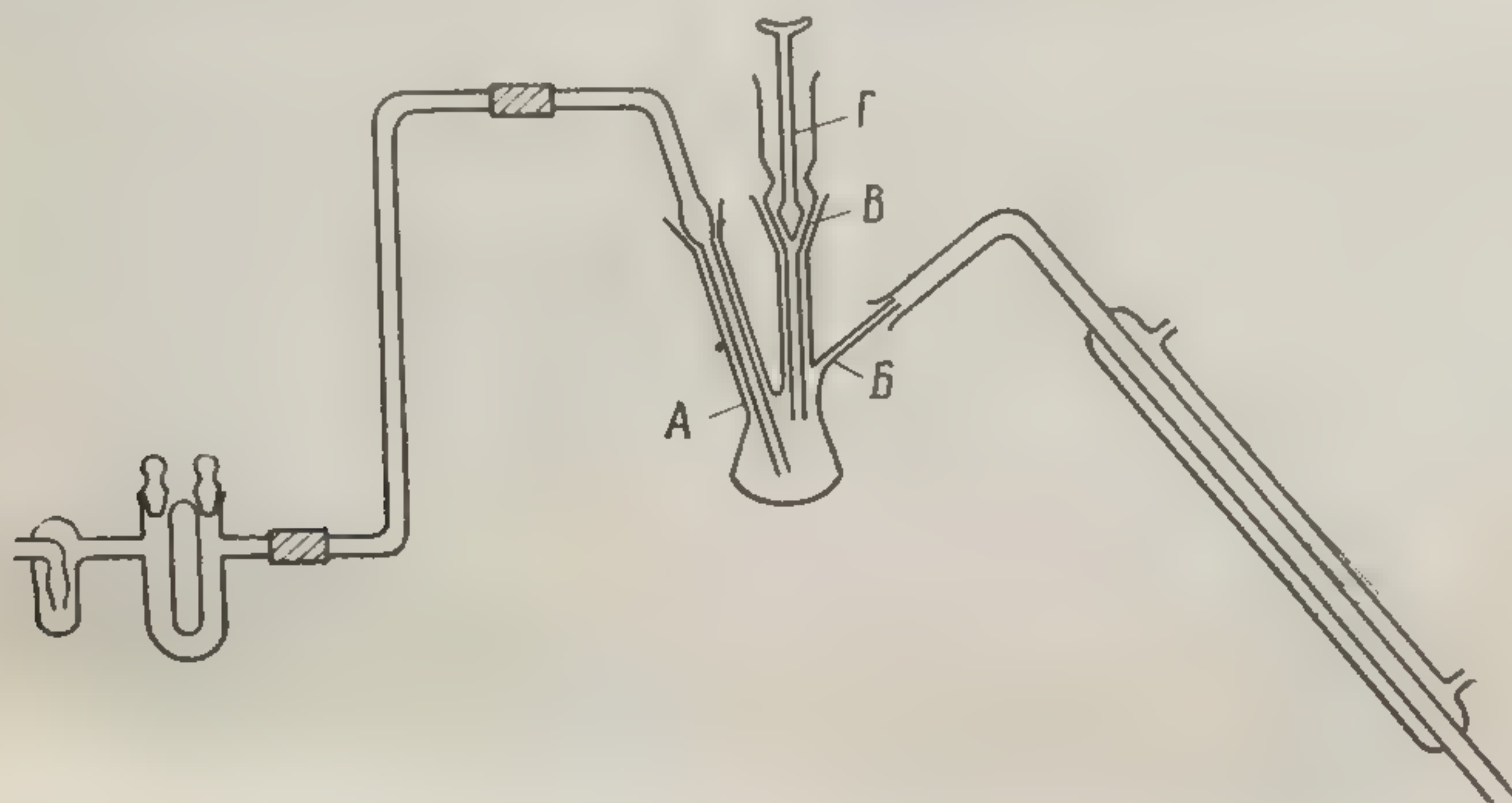


Рис. 4.

израсходованному на нейтрализацию образующейся при омылении уксусной или бензойной кислоты. Из этого количества можно вычислить число ацетильных или бензоильных групп, а таким образом, и содержание испытуемого гидроксилсодержащего соединения.

Подобный метод пригоден для соединений, в которых помимо гидроксильной нет других групп, реагирующих с уксусным ангидридом, хлористым ацетилом, хлористым бензоилом, соляной кислотой или едким кали. В случае оксикислот перед ацилированием следует определить число нейтрализации и эту величину вычесть из количества едкого кали, израсходованного на омыление.

Если для ацилирования использована летучая кислота, например уксусная, а исследуемое соединение нелетуче, то количественное омыление удастся провести, омыляя навеску продукта ацетилирования едким кали, подкисляя затем реакционную смесь после омыления и отгоняя уксусную кислоту с водяным паром с последующим титрованием дестиллята 0,1 н. раствором едкого кали.

Микрометод Куна и Рота [3]. Метод пригоден для определения как ацетильных, так и бензоильных групп и осуществляется в описываемом ниже приборе (рис. 4). На дно колбочки для разложения вносят из трубочки для взвешивания с длинной рукояткой 5—10 мг вещества. Колбочку соединяют с холодильником, смачивая шлиф трубки В каплями воды. Через прибор пропускают ток кислорода (можно также пользоваться воздухом или азотом) со скоростью 30 пузырьков в минуту. Шлиф трубки А смазывают метафосфорной кислотой. Через воронку В приливают 4 мл 1,0 н. раствора едкого натра в водном метиловом

спирте (40 г чистейшего $\text{NaOH} + 500 \text{ мл}$ воды $+ 500 \text{ мл}$ метилового спирта, прокипяченного над твердым едким натром и затем перегнанного). Шлиф воронки *В* также смазывают метафосфорной кислотой; в воронку вставляют стеклянную палочку *Г* и наливают затем 1 мл воды. Во время омыления холодильник ставят под прямым углом вверх (в обратном положении) и нагревают колбочку, погружив ее до горла в стакан с кипящей водой.

Большая часть соединений, у которых ацетильная группа связана с кислородом, омыляется в течение 15 мин. Когда омыление окончено, колбочку охлаждают, поднимают палочку *Г*, обмывают холодильник 4—6 мл воды и поворачивают его вниз. Снова вставляют палочку *Г* и вливают в воронку 1 мл воды. Из реакционного раствора, остающегося щелочным, удаляют метиловый спирт, отгоняя 5 мл дестиллята. Затем снова охлаждают смесь; вынимают палочку *Г* и вливают 1 мл чистой серной кислоты (1 объем концентрированной $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2$ объема воды). Перед отгонкой уксусной кислоты холодильник отъединяют от прибора и основательно промывают. Отгоняют 2—3 мл, собирая дестиллят через воронку в маленькую кварцевую колбочку (Кьельдаля), и ведут дальнейшую перегонку, добавляя 3 раза по 5 мл воды. Дестиллят испытывают на присутствие серной кислоты, добавив раствор хлорида бария, и в случае отрицательной реакции нагревают до кипения в течение 7—8 сек. и тотчас же титруют 0,01 н. раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина до появления первой слабозеленой окраски. Затем отгоняют еще 2—3 раза по 5 мл и снова титруют, для третьего титрования отгоняют однократно 5 или 10 мл.

Пример. Результаты титрования последовательных отгонов:

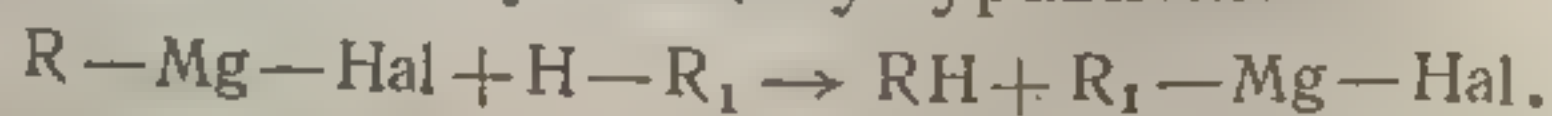
1-е титрование (4 раза по 5 мл отгона)	6,00 мл 0,01 н. NaOH
2-е » (3 » » 5 » »)	0,30 » 0,01 » NaOH
3-е » (2 » » 5 » »)	0,05 » 0,01 » NaOH
4-е » (1 » » 5 » »)	0,02 » 0,01 » NaOH

На последнее титрование должно идти не больше 0,03 (до 0,05) мл 0,01 н. NaOH . Титр раствора щелочи устанавливают по соляной кислоте приблизительно такой же концентрации.

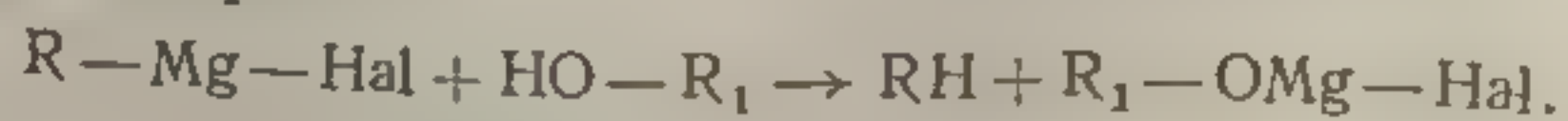
При омылении водной щелочью применяют 1 мл 5 н. раствора едкого кали. Стадия отгонки спирта отпадает; все остальные операции проводятся, как указано выше. Для кислотного омыления применяют 1 мл серной кислоты (1 : 2) или 25-процентный раствор *n*-толуолсульфокислоты по Преглю. Перед перегонкой сульфокислоту частично нейтрализуют, приливая 0,5 мл 1,0 н. едкого натра.

РЕАКЦИЯ С РЕАКТИВОМ ГРИНЬЕРА; МЕТОД ЦЕРЕВИТИНОВА

Соединения, содержащие активный водород, т. е. спирты и фенолы (кроме того, карбоновые кислоты, амины, оксимы и т. д.), реагируют с реактивом Гриньяра согласно следующему общему уравнению:



в случае же спиртов и фенолов:



При реакции выделяется углеводород, отвечающий использованному галоидопроизводному, т. е., в случае магнийиодметила, метан. Так как каждый активный атом водорода выделяет, как правило, 1 моль углеводорода, то, пользуясь магнийиодметилом, можно на основании объема метана, выделяющегося при реакции с известным количеством исследуемого соединения, определить содержание активного водорода или гидроксильных групп (метод Церевитинова).

Так как

то при прове
Приго
стружек, выс
в присутстви
нанного над
с обратным
но кипящей
лить остато
метил, нагре
прямо поста
Раствор магн
эфире сохра
поренных с
залиты п
3—4 недель

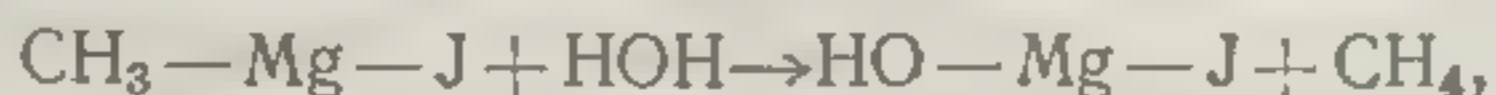
Еще це
твор магни
склянки в
при проведен
эти склянки
выми проб
фином.

Само
растворе
быть тща
всего выс
бария и
доступа в
высоких,
линдрах т

Ход
Прибор, п
вым [4],
сосуда А,
ция межд
туемым в
нитромет
ряется об

Тщат
укрепляю
в зажиме
рез ворон
испытую
ронку вл
торого с
пристав
вающей
но так,
гнутой
около 5
зиновой
тельной

Так как магнийиодметил реагирует с водой также с выделением метана



то при проведении определения необходимо полное удаление влаги.

Приготовление магнийиодметила. 6,15 г магниевых стружек, высушенных в эксикаторе, обрабатывают 35,5 г иодистого метила в присутствии нескольких кристалликов иода в 100 мл амилового эфира, перегнанного над натрием. По окончании реакции смесь нагревают в течение 1—2 час. с обратным холодильником на сильно кипящей водяной бане. Чтобы удалить остающийся обычно иодистый метил, нагревают некоторое время с прямо поставленным холодильником. Раствор магнийиодметила в амиловом эфире сохраняется в хорошо закупоренных склянках, пробки которых залиты парафином, в течение 3—4 недель.

Еще целесообразнее разлить раствор магнийиодметила в маленькие склянки в количествах, требуемых при проведении одного определения; эти склянки также закрывают корковыми пробками и заплавляют парафином.

Само определение проводится в растворе пиридина, который должен быть тщательно обезвожен. Лучше всего высушивать пиридин над окисью бария и как перегонять его без доступа влаги, так и сохранять в высоких, плотно закрывающихся цилиндрах также над окисью бария.

Ход определения (рис. 5). Прибор, предложенный Церевитиновым [4], состоит из двух частей: из сосуда А, в котором протекает реакция между магнийиодметилом и испытуемым веществом, и бюретки В типа нитрометра Лунге, в которой измеряется объем выделяющегося метана.

Тщательно высушенный сосуд укрепляют в вертикальном положении в зажиме штатива и вносят в него через воронку из маленькой пробирки испытуемое вещество. Через ту же воронку вливают пиридин, избытком которого смывают с воронки частицы приставшего вещества; сосуд наполняют растворителем до метки, указывающей объем 15 мл. Затем сосуд укрепляют в наклонном положении, но так, чтобы раствор вещества не попал в шарик В. При помощи изогнутой воронки, изображенной на рисунке отдельно, вливают в шарик В около 5 мл раствора магнийиодметила. Плотнo закрывают сосуд А резиновой пробкой, соединенной при помощи капиллярной трубки Л с измерительной бюреткой В, и устанавливают в нем постоянную температуру, погрузив

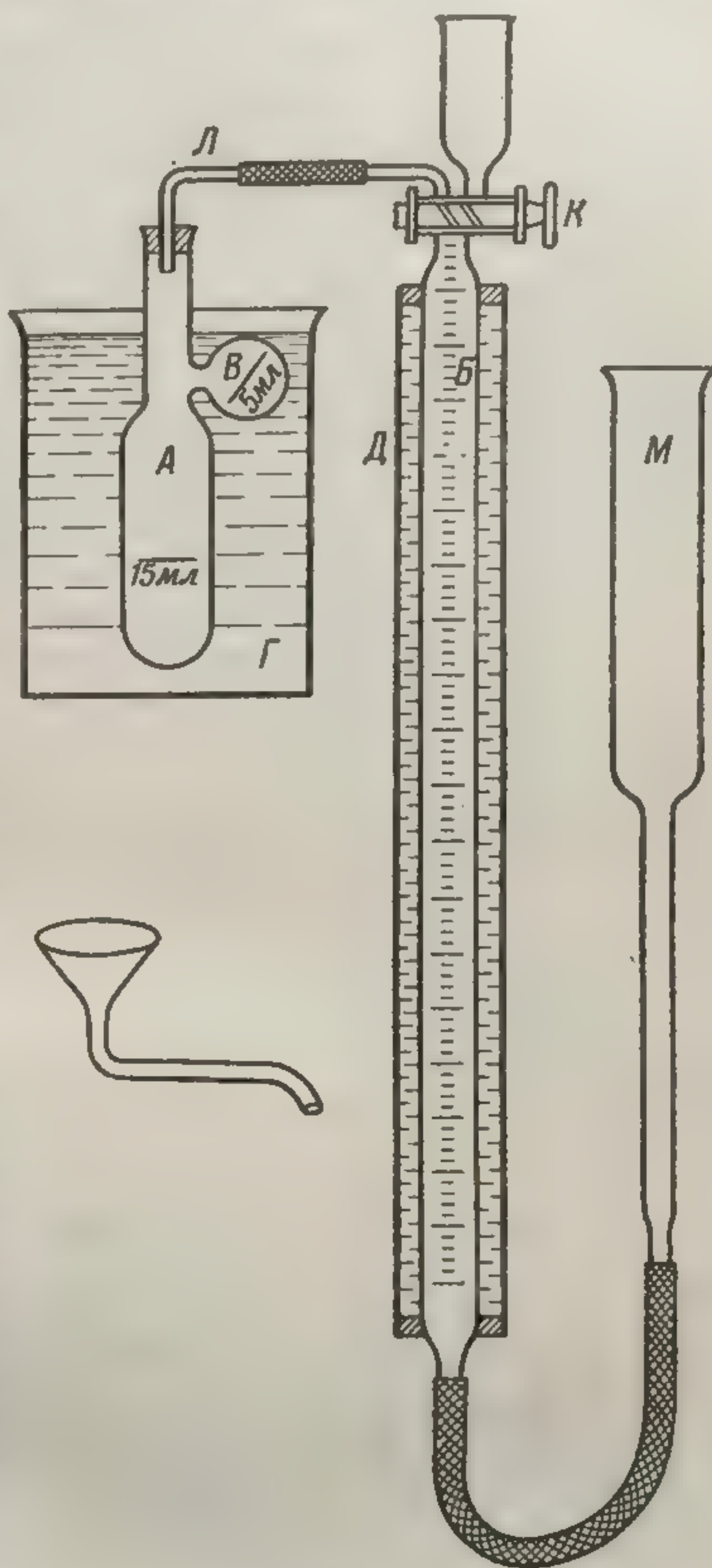


Рис. 5.

в водяную баню Г, имеющую такую же температуру, как и вода в рубашке Д; через 10 мин. температуру можно считать постоянной. За это время в сосуде А давление обычно понижается, главным образом вследствие поглощения кислорода магниорганическим соединением. Чтобы восстановить в приборе атмосферное давление, вынимают на мгновение двухходовый кран К. Кран устанавливают в таком положении, чтобы бюретка была соединена с наружным воздухом; поднимают наполненную ртутью воронку М до тех пор, пока из бюретки не будет вытеснен весь воздух и ртуть не остановится у самого отверстия крана; поворачивают кран на 90°, опускают воронку М и укрепляют ее в зажиме штатива. Как только прибор будет приведен в указанное положение, немедленно (чтобы предотвратить дальнейшее поглощение кислорода магниорганическим соединением) приливают магнийодметил к раствору испытуемого соединения. С этой целью берут сосуд А в левую руку и наклоняют таким образом, чтобы магниорганическое соединение перелилось из шарика В в нижнюю часть сосуда А; одновременно правой рукой поворачивают кран К, соединяя сосуд А с бюреткой. Сильным встряхиванием достигают энергичного выделения газа, ртуть в Б быстро опускается. Как только прекратится выделение газа, сосуд А помещают снова в водяную баню для приведения к прежней температуре, на что требуется 5—7 мин. Температура понижается и происходит некоторое уменьшение объема газа. Необходимо очень внимательно следить за этим уменьшением, и как только оно прекратится, тотчас же нужно производить отсчет объема газа. Этот объем, как правило, сохраняется постоянным, но иногда все-таки начинает медленно увеличиваться.

Одновременно с измерением объема газа отмечают его температуру и барометрическое давление. Из наблюдаемого атмосферного давления вычитают 16 мм, отвечающие упругости пара пиридина при 18°; определение обычно и производят при этой температуре. Полученный объем газа приводят к 0° и 760 мм давления, пользуясь таблицами Лунге.

Расчет. e — навеска в граммах;

v_0 — объем выделившегося метана, приведенный к нормальным условиям;

0,0007168 — вес 1 мл метана при нормальных условиях;

16,04 — молекулярный вес метана;

17,01 — частичный вес группы OH.

$$\% \text{OH} = \frac{0,0007168 \cdot v_0 \cdot 100 \cdot 17,01}{16,04 \cdot e} = 0,0760 \cdot \frac{v_0}{e}.$$

Флашентрегером [5] предложена микромодификация этого метода.

РЕАКЦИЯ С ИЗОЦИАНАТАМИ

Фенилизоцианат образует со спиртами и фенолами фенилуретаны, легко выделяемые в чистом виде и отличающиеся хорошей кристаллизационной способностью:



Около 1 г хорошо высушенной испытуемой пробы смешивают с вычисленным количеством фенилизоцианата в просушенной колбочке и, защитив от проникновения влаги, нагревают до кипения с обратным холодильником на песчаной бане в течение короткого времени. По охлаждении промывают сначала сухим бензолом, чтобы удалить остающийся обычно фенилизоцианат, затем солодной водой и перекристаллизовывают фенилуретан из спирта, уксусного эфира или из смеси этилового и петролейного эфиров.

Способность к образованию фенилуретанов для отдельных спиртов и фенолов различна. Существуют соединения, которые реагируют уже на

холоду, другие же в случае для ускорения высушенных кристаллизующие медленнее, и в эфире на холоду, так же

Хлорангидридами эфиры дифениламина

Эти уретаны от 0,2 г пробой нилкарбаминового связывания выделены в водяной бане; лившийся уретан или спирта. Эти водных, за исключением

Целесообразно дифенилкарбаминового раствора хлорангидрида водной смеси. Для количественного титрования с раствором дифениламина

Около 1 г ли в склянке бане. Затем два раза по Дифенилуретаный перегонный дистиллят стечь дифениламина в результате плавления результатов титрования, а не количество фенилуретана

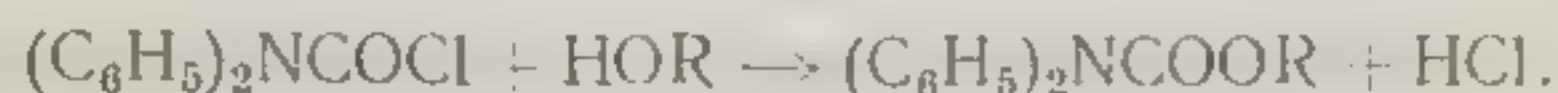
Следующее омыление содержимого 0,1005. Хлорангидрида результаты

холоду, другие же иногда требуют нагревания в запаянных трубках. В последнем случае для ускорения реакции можно добавлять небольшое количество хорошо высушенных карбоната или ацетата натрия или металлического натрия [6].

Для этой реакции пригоден и α -нафтилизотиоцианат, дающий весьма легко кристаллизующиеся производные; реакция с α -нафтилизотиоцианатом протекает медленнее, и в этом случае необходимо более длительное время реакции как на холоду, так и при нагревании.

РЕАКЦИЯ С ХЛОРАНГИДРИДОМ ДИФЕНИЛКАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Хлорангидрид дифенилкарбаминовой кислоты дает со спиртами и фенолами эфиры дифенилкарбаминовой кислоты, дифенилуретаны:



Эти уретаны отличаются особенно хорошей кристаллизационной способностью.

0,2 г пробы нагревают с вычисленным количеством хлорангидрида дифенилкарбаминовой кислоты и 4-кратным количеством сухого пиридина (для связывания выделяющегося хлористого водорода) в течение 1 часа на кипящей водяной бане; затем реакционную смесь выливают в воду, отсасывают выделившийся уретан, высушивают и перекристаллизовывают его из лигроина или спирта. Этот метод особенно пригоден для открытия фенолов и их производных, за исключением свободных фенолкарбоновых кислот [7].

Целесообразнее применять для реакции двойное соединение хлорангидрида дифенилкарбаминовой кислоты и пиридина, выпадающее в виде игл из раствора хлорангидрида в пиридине. Его можно перекристаллизовать из безводной смеси спирта и эфира; т. пл. 105—110°.

Для количественного определения фенолов [8] полученные уретаны кипят с раствором едкого кали, ■ затем отгоняют с паром, собирают и взвешивают дифениламин, образующийся согласно следующему уравнению:



Около 1 г уретана нагревают с 8 мл спирта ■ избытком раствора едкого кали ■ склянке, выдерживающей давление, ■ течение 1 часа на кипящей водяной бане. Затем продукт реакции переносят в перегонную колбу, обмывая склянку два раза по 1 мл спирта.

Дифениламин отгоняют с водяным паром с такой скоростью, чтобы мутный перегон, содержащий дифениламин, переходил по каплям; как только дестиллят станет прозрачным, закрывают воду в холодильнике, чтобы дать стечь дифениламину, застывшему внутри холодильника. Через 1—2 дня дифениламин в дестилляте полностью отстаивается, его собирают в тигель для фильтрования, высушенный при 30°, и после высушивания в вакууме (температура плавления дифениламина лежит между 35 и 37°) взвешивают. При вычислении результатов следует помнить, что для определения была взята навеска уретана, а не исходного гидроксильного соединения. Если желательно вычислить количество последнего, то вес взятого на омыление уретана умножают на следующий фактор:

$$\frac{\text{М. в. ОН-соединения}}{\text{М. в. соответствующего уретана}}.$$

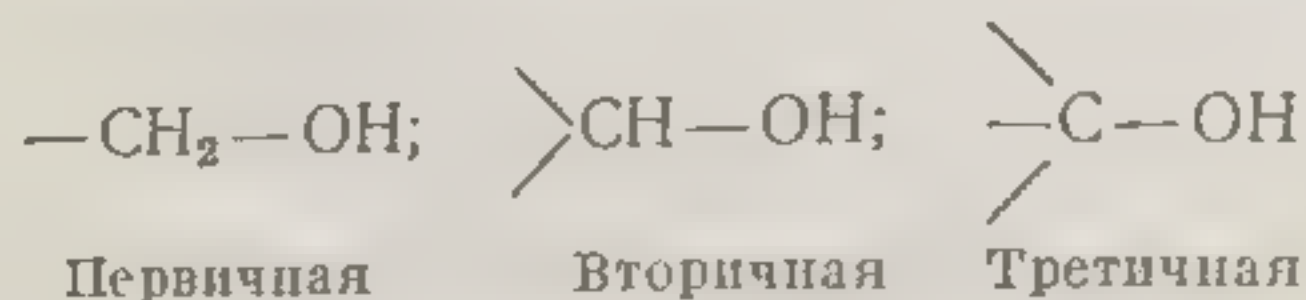
Следует также помнить, что каждая ОН-группа (м.в. 17,01) дает при омылении уретана моль дифениламина (м.в. 169,21), поэтому для вычисления содержания гидроксильных найденное количество дифениламина умножают на 0,1005. Хотя дифениламин никогда не получается совершенно бесцветным, результаты определения от этого существенно не страдают.

СПИРТЫ

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

РЕАКЦИИ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ ОТЛИЧИТЬ ПЕРВИЧНЫЕ, ВТОРИЧНЫЕ И ТРЕТИЧНЫЕ СПИРТЫ

В зависимости от положения гидроксильной группы внутри углеродного скелета различают первичные, вторичные и третичные спирты, характеризующиеся группами



Часто в органическом анализе возникает вопрос о том, какой спирт—первичный, вторичный или третичный—представляет собой данное вещество, содержащее гидроксильную группу. На такой вопрос могут дать ответ следующие реакции.

ОКИСЛЕНИЕ

Окисление представляет собой, естественно, наиболее правильный путь распознавания трех классов алифатических спиртов, так как первичные спирты дают альдегиды и далее карбоновые кислоты, вторичные—кетоны, а третичные или не поддаются окислению совсем, или подвергаются более глубокому распаду. Карбоновые кислоты и кетоны легко отличимы друг от друга. В качестве окислителей предложены различные реагенты, однако следует отметить, что многие из них окисляют первичные спирты не до карбоновых кислот, а только до соответствующих альдегидов, примером чего может служить хромовая смесь по Бекману (см. стр. 58) или раствор перманганата и серной кислоты.

При пропускании паров спирта при 300° над катализатором—мелко раздробленной медью—первичные спирты дают альдегиды и водород, вторичные спирты—кетоны и водород и третичные—ненасыщенные углеводороды и воду. Имеется описание соответствующей аппаратуры [9].

ПРЕВРАЩЕНИЕ В СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ АНГИДРИДОВ КИСЛОТ

Верлей и Бёльзинг [10] обнаружили, что ацетилирование первичных и вторичных спиртов происходит очень быстро, если пользоваться в качестве растворителя пиридином. К 1—2 г испытуемой пробы приливают 12-процентный раствор уксусного ангидрида в пиridине (высушенном над окисью бария) и нагревают смесь в течение 15 мин. на водяной бане. По охлаждении разбавляют водой, не содержащей углекислоты, и титруют 1,0 н. раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Метод непригоден для третичных спиртов.

Этерификация фталевым ангидридом требует различных условий для первичных и вторичных спиртов. Первичные спирты дают кислые фталевые эфиры уже при 100°, вторичные—только при 120°, третичные—вообще не вступают в реакцию.

Для получения фталевых эфиров первичных спиртов предложен следующий способ. В колбе для ацетилирования взвешивают точно 2 г фталевого ангидрида, прибавляют к ним 0,5—2,0 г пробы и 2 мл чистого бензола. Одновременно ставят контрольный опыт. Обе пробы нагревают в течение 2 час. на водяной бане. Затем прибавляют к каждой пробе по 45 мл воды и по 5 мл чистого, нейтрального по фенолфталеину пиридина, нагревают еще 10 мин. на водяной бане и по охлаждении титруют 0,5 н. раствором едкого кали [11].

Первичные и
тичные—не восста-
коротком (в тече-
соединениями, к
группу. Третичн-
большое, они да-
можно обнаруж-
спирты ведут се-
ловым и изопро-

Первичные
ричные—до кет-
слоты, окрашен-
Спирт рас-
и добавляют в
вается в винн-
что мы имеем
тов остаются б-
вторичных и
пропиловый,
кислоты, изб-
вавшейся вод-
ких затрудне-
Остаток эфир-
Эти эфиры б-
и проявляют

Третичн-
сульфатом р-
ной серной к-
реактива, п-
иногда обра-
мер этилов-
вызывают
сталлическ-
действии в
ловым спи-
выпадает с
от третичн-
агируют с
с теми трет-
гут дать э-
ные эфиры
но расщеп-

Хлор
зую прос-

РЕАКЦИЯ С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА

Первичные и вторичные спирты восстанавливают реактив Несслера, третичные—не восстанавливают [12]. Реактив Несслера восстанавливается при коротком (в течение минуты) кипячении только теми гидроксилсодержащими соединениями, которые имеют первичную или вторичную гидроксильную группу. Третичные спирты не проявляют восстановительных свойств, самое большое, они дают желтый осадок, и лишь после многочасового кипячения можно обнаружить следы металлической ртути. Не все первичные и вторичные спирты ведут себя одинаково, реакция протекает легко с нормальным пропиловым и изопропиловым спиртами, но не идет, например, с бензгидролом.

РЕАКЦИЯ С ХРОМОВОЙ КИСЛОТОЙ

Первичные спирты окисляются хромовой кислотой до альдегидов, вторичные—до кетонов (см. выше). Третичные спирты дают эфиры хромовой кислоты, окрашенные в характерный желтый или винно-красный цвет [13].

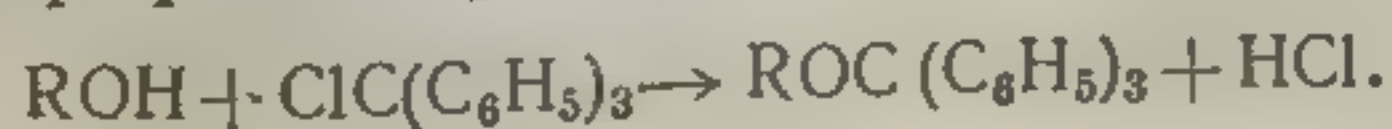
Спирт растворяют в четыреххлористом углероде или петролейном эфире и добавляют в избытке твердый хромовый ангидрид. Если раствор окрашивается в винно-красный с переходами до темнокрасного цвет, то это значит, что мы имеем дело с третичным спиртом; растворы некоторых вторичных спиртов остаются бесцветными или слегка желтоватыми. В случае легко окисляемых вторичных и первичных спиртов, таких, как, например, пропиловый или изопропиловый, появляется зеленая окраска. Чтобы выделить эфир хромовой кислоты, избыток хромового ангидрида, слегка расплывающегося в образовавшейся воде, отфильтровывают после некоторого стояния; раствор без всяких затруднений фильтруется через бумагу; фильтрат выпаривают в вакууме. Остаток эфира хромовой кислоты мог образоваться только из третичного спирта. Эти эфиры бывают как твердыми кристаллическими, так и жидкими веществами и проявляют различную устойчивость по отношению к свету.

РЕАКЦИЯ С СУЛЬФАТОМ РТУТИ (II)

Третичные спирты, согласно Дениже [14], дают окраску или осадок с сульфатом ртути (5,0 г окиси ртути (II), 100 мл воды и 25 мл концентрированной серной кислоты). 2 или 3 капли исследуемого спирта нагревают с 2—3 мл реактива, последний окрашивается более или менее сильно в желтый цвет, иногда образуется красноватый осадок. Первичные и вторичные спирты, например этиловый, нормальный пропиловый, изобутиловый, фенилэтиловый спирты, вызывают помутнение; в дальнейшем при стоянии образуется бесцветный кристаллический осадок. В случае изопропилового спирта при длительном воздействии выпадает осадок сульфата одновалентной ртути. С третичным бутиловым спиртом тотчас же появляется желтая окраска и через несколько минут выпадает обильный желтый осадок. Реакция основана на отщеплении воды от третичных спиртов с образованием этиленовых углеводородов, которые и реагируют с сульфатом ртути указанным образом [15]. Поэтому реакция не идет с теми третичными спиртами, которые вследствие особенностей строения не могут дать этиленовых углеводородов, например с трифенилкарбинолом. Сложные эфиры третичных спиртов также дают указанную реакцию, предварительно расщепляясь с образованием этиленового углеводорода.

РЕАКЦИЯ С ХЛОРИСТЫМ ТРИФЕНИЛМЕТАНОМ (трителирование)

Хлористый трифенилметан легко реагирует с первичными спиртами, образуя простые эфиры трифенилкарбинола:



Вторичные спирты и фенолы реагируют труднее, третичные почти не вступают в реакцию.

Спирт и вычисленное количество хлористого трифенилметана растворяют в достаточном количестве чистого и сухого пиридина и оставляют смесь на длительное время (около 24 час.) при комнатной температуре или нагревают на водяной бане или с обратным холодильником до кипения. Иногда сразу выпадает осадок эфира, обычно вместе с хлористоводородным пиридином; чаще же его выделяют, выливая реакционную массу в воду. Полученный эфир перекристаллизовывают обычным путем.

Сабете [16] предложил для характеристики спиртов так называемое «число тритилирования», которое указывает количество спирта в процентах, превращающегося в эфир трифенилкарбинола в известных условиях. Реакция осуществляется в обычном приборе Цейделя, из которого изъят ненужный в данном случае поглотитель с фосфором. Степень тритилирования вычисляется по количеству выделяющегося при реакции хлористого водорода. Было найдено, что в среднем первичные спирты тритилируются на 90—95%, вторичные—на 2—40% и третичные—на 1—5%. Фенолы вступают в реакцию на 10—25%. Гликоли тритилируются в первую очередь по первичной спиртовой группе. Сложные эфиры не мешают определению.

Имеется описание микрометода, позволяющего отличить первичные, вторичные и третичные спирты [17].

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ ОТДЕЛЬНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

РЕАКЦИЯ С ВАНИЛИНОМ И СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

1,0 г ванилина растворяют в 200 мл серной кислоты (уд. вес 1,84); 2 мл этого раствора смешивают с 3—4 каплями исследуемого вещества и приливают по каплям воду. Спирты дают следующие окраски:

метиловый спирт—желтую, переходящую при стоянии в розовую;

этиловый спирт—сине-зеленую и светлозеленую, бледнеющую при длительном стоянии;

нормальный пропиловый спирт—желтую, темнеющую при прибавлении первых капель воды и переходящую после прибавления не менее 15 капель в пурпурно-красную;

изопропиловый спирт—желтую, темнеющую от первых капель воды и изменяющуюся после добавления примерно 20 капель в глубокую сине-фиолетовую;

изобутиловый—желтую, после добавления воды постепенно переходящую в красно-фиолетовую;

третичный бутиловый—оранжевую, после добавления воды переходящую в темную красновато-фиолетовую;

изоамиловый—красную, после добавления воды—красно-фиолетовую;

диметилэтилкарбинол—желтую, после добавления воды—красно-фиолетовую.

РЕАКЦИЯ С *o*-НИТРОБЕНЗОЙНЫМ АЛЬДЕГИДОМ

ИЛИ С ХЛОРИСТЫМ *p*-НИТРОБЕНЗОИЛОМ

Отдельные алифатические спирты, широко применяемые в практике как растворители, удастся идентифицировать [18] по окраске, которую дают продукты окисления этих спиртов хромовой смесью с *o*-нитробензойным альдегидом или хлористым *p*-нитробензоилом. В качестве окислителя пользуются бекмановской смесью, представляющей собой раствор 50,0 г бихромата калия и 28 мл концентрированной серной кислоты в 300 мл воды.

1 мл испытуемого вещества кипятят в течение короткого времени с 2—8 каплями бекмановской смеси, затем отделяют прозрачный раствор от осадка

при помощи руг...
длинной 90 мм и...
бензойного альде...
Характерны...
спирты. В при...
в вино-красн...
стоя: верхний...
ный, и нижний...
В случае...
два слоя—верх...
стального, пос...
Изобутило...
При встря...
в случае изоп...
остальные спи...
может окрасит...
хивание с эти...
лочи.

Если же...
роформа, хотя...
бутилового сп...
приготовленн...
в 10 мл 2,0 н...
ния. Появляе...
вый тон. Ост...
шиваются в...
шиваются.

Первич...
рашаются в

Эти соедин...
щиеся в ви...
плавления...
При...
гены. Кол...
(2 атома н...
кулярного...
ветствует х...
числа удае...
Ксантогена...
дованному...
Хотя...
иодные чи...
По л...
при нагре...
не содерж...
сероуглер...
вают эфи...
чества во...
количестве

при помощи ручной центрифуги. 2 мл этого раствора переносят в пробирку длиной 90 мм и просветом 8 мм, добавляют несколько кристалликов *o*-нитробензойного альдегида и 1 мл 2,0 н. раствора едкого натра.

Характерные окраски дают только нормальные пропиловый и бутиловый спирты. В присутствии *n*-пропилового спирта раствор быстро окрашивается в винно-красный цвет с переходом через фиолетовый; затем образуются два слоя: верхний темнокрасный, медленно светлеющий и изменяющийся в красный, и нижний—красно-коричневый.

В случае *n*-бутилового спирта при повторном встряхивании появляются два слоя—верхний красный и нижний фиолетовый—с переходами до синестального, постепенно тускнеющий.

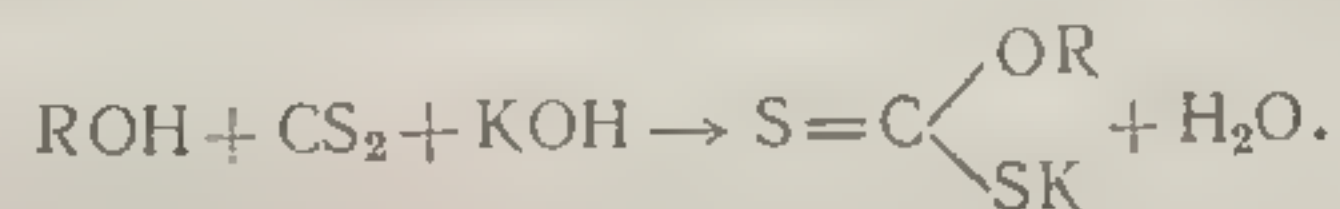
Изобутиловый и изоамиловый спирты совершенно не дают окрасок.

При встряхивании реакционной смеси с хлороформом последний только в случае изопропилового спирта окрашивается через 15 мин. в синий цвет, остальные спирты хлороформ не окрашивают. Окисленный этиловый спирт может окрасить хлороформ в синий цвет, но только при условии, если встряхивание с этим растворителем производится немедленно после добавления щелочи.

Если же щелочной реакционной смеси дать постоять до прибавления хлороформа, хотя бы в течение 15 мин., то окраска уже не появляется. 1 мл изобутилового спирта окисляют 10 каплями бекмановской смеси, прибавляют 3 мл приготовленного при нагревании раствора 0,2 г хлористого *p*-нитробензоила и 10 мл 2,0 н. едкого натра и нагревают всю смесь в течение 0,5 мин. до кипения. Появляется темнофиолетовая окраска с переходом через красно-коричневый тон. Остальные спирты от метилового до амилового включительно окрашиваются в оливково-зеленый или желтоватый цвет или совершенно не окрашиваются.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПИРТОВ В ВИДЕ КСАНТОГЕНАТОВ

Первичные и вторичные спирты при действии сероуглерода и щелочи превращаются в ксантогенаты (полуэфиры дитиоугольной кислоты)



Эти соединения, легко получаемые и в большинстве случаев кристаллизующиеся в виде прекрасных желтых кристаллов, имеют характерные температуры плавления и могут поэтому быть использованы для идентификации спиртов.

При действии иода ксантогенаты количественно окисляются в диксантогены. Количество иода, расходуемое на окисление единицы веса ксантогената (2 атома иода на 2 молекулы ксантогената), изменяется в зависимости от молекулярного веса спирта, превращенного в ксантогенат. Каждому спирту соответствует характеризующее его «ксантогенат-иодное число». При помощи этого числа удастся достаточно точно и легко характеризовать спирты даже в смесях. Ксантогенат-иодное число равно количеству иода в миллиграммах, израсходованному на окисление 1 г ксантогената.

Хотя ксантогенаты изомерных спиртов имеют одинаковые ксантогенат-иодные числа, однако их удастся отличить по температурам плавления [19].

Получение ксантогената. В испытуемой пробе растворяют при нагревании едкое кали, приливают после охлаждения этиловый эфир, не содержащий спирта, и при быстром перемешивании маленькими порциями сероуглерод. Желтый осадок, тотчас же образующийся, отсасывают, промывают эфиром и перекристаллизовывают из чистого ацетона. Небольшие количества воды не мешают образованию ксантогенатов. В присутствии больших количеств воды количество выделяющегося осадка уменьшается вследствие

растворимости. В таких случаях можно «высолить» ксантогенат при помощи едкого кали.

Определение расхода иода. Около 0,15—0,25 г (точно взвешенных) сухого ксантогената растворяют в 200 мл воды и титруют после добавления раствора крахмала 0,1 н. раствором иода до синего окрашивания. Расход иода в миллиграммах пересчитывается на 1 г ксантогената.

Таблица 4

Ксантогенат-иодные числа и температуры плавления ксантогенатов спиртов

Спирт	Ксантогенат	
	расход иода в миллиграммах на 1 г ксанто- гената	т. пл., °C
Метиловый	869	Разлагается при 195—215
Этиловый	793	215,3
н-Пропиловый	729	205,7
н-Бутиловый	675	223,9
н-Амиловый	628	225
Тетрагидрофуриловый	587,5	213,2
втор-Пропиловый	729	Разлагается при 236
втор-Бутиловый	675	244,1
втор-Амиловый	628	211,7
втор-Гексиловый	587,5	Разлагается при 199
Циклогексанол	593	» » 242
Монометиловый эфир этилен- гликоля	668	202,5
Монобутиловый эфир этилен- гликоля	547	167,9
Моноэтилдигликоль (карбитол)	512	—
Монобутиловый эфир диэти- ленгликоля	460	—
Фуриловый	599	154,4
Аллиловый	738	Разлагается при 178

ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ, МЕТАНОЛ CH_3OH
М.в. 32,04

Метиловый спирт—бесцветная жидкость; т. пл. —97°; т. кип. 64,5°; $d^{20}_4 = 0,7923$; $n^{18}_D = 1,329$; горит бледно-голубым, не коптящим пламенем; смешивается с водой во всех отношениях со сжатием (см. Этиловый спирт). Смешивается с многочисленными органическими жидкими веществами. С хлоридом кальция дает соединение $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (шестигранные таблички), с окисью бария—соединение $\text{BaO} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

В этих и подобных им соединениях метиловый спирт играет роль «кристаллизационного спирта». Метиловый спирт ядовит.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Прежде чем открывать присутствие метилового спирта в разбавленных водных растворах, их предварительно необходимо обогатить. Раствор перегоняют из колбы с соответствующей насадкой для фракционирования и улавли-

вают первые фракции раствора. Изотопной перегонкой [20].

10 мл испытываемой в качестве изогнутой дважды нагревают на водяной бане 4—5 мин. отгоняют разделенные на две части. Перегонку необходимо повторить, что можно сделать.

ОТКРЫТИЕ

Метиловый спирт калия или натрия доказывают реакцией с другими металлами (см. стр. 179).

Окисление метилового спирта в варительную спираль разбавляют 5 мл спиральной спиралью уже по резкому запаху фином.

Окисление

оксида с сернокислотой

полученных продуктов

бавляют 4 мл

маленькими порциями

в порошок перемешивают

тавляют реакцию

через маленькую воронку

на фильтр. Фильтрат

ляют стоять в течение

Тогда охлаждают до

кислоты и хлориды

свежеприготовленного

трированной спирта, то

красная окраска

фиолетовая окраска

внимание.

Трудно

ния серной кислоты

и окислого метилового

повторить в

Если в

способных окислителях

ганата калия

следний пор

В тех случаях

и сохраняет

бавляет

вают первые фракции дистиллята, составляющие примерно 0,2 исходного раствора. Иногда полезно подвергнуть этот дистиллят вторичной фракционной перегонке. Рекомендуется производить отгонку следующим образом [20].

10 мл испытуемого раствора перегоняют из колбочки емкостью 50 мл, в которую в качестве холодильника вставлена при помощи резиновой пробки изогнутая дважды под прямым углом стеклянная трубка. Колбочку медленно нагревают на маленьком пламени через двойную сетку так, чтобы в каждые 4—5 мин. отгонялся 1 мл. Дистиллят улавливают в измерительные цилиндры, разделенные на десятые доли миллиметра, собирая в каждый цилиндр 1—3 мл. Перегонку необходимо вести медленно, так как иначе дистиллят будет слишком горячим, что может вызвать потерю метилового спирта.

ОТКРЫТИЕ МЕТИЛОВОГО СПИРТА В ВИДЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Метиловый спирт окисляют до формальдегида окисью меди, перманганатом калия или хромовой кислотой, после чего присутствие формальдегида доказывают реакциями с сернокислым морфином, фуксиносернистой кислотой или другими реактивами, применяемыми для открытия формальдегида (см. стр. 179).

Окисление окисью меди. Эту реакцию можно рассматривать только как предварительную пробу; 1 мл обогащенного дистиллята наливают в пробирку, разбавляют 5 мл воды и многократно погружают в раствор раскаленную медную спираль. Образующийся формальдегид может быть иногда обнаружен уже по резкому запаху. Обычно его доказывают пробой с сернокислым морфином.

Окисление перманганатом калия. Качественное открытие формальдегида с сернокислым морфином. Несколько первых миллилитров дистиллята, полученных при обогащении (см. выше), вливают в широкую пробирку и добавляют 4 мл разбавленной серной кислоты (уд. вес 1,4). Затем медленно маленькими порциями при сильном перемешивании всыпают 1 г растертого в порошок перманганата калия, наблюдая, чтобы не было разогревания, и оставляют реакционную смесь в покое по крайней мере на 5 мин. Затем фильтруют через маленький сухой фильтр, возвращая первые капли фильтрата обратно на фильтр. Фильтрат, обычно слабо окрашенный в красноватый цвет, оставляют стоять в плотно закрытой колбе до тех пор, пока он не станет бесцветным. Тогда охлаждают ледяной водой, добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты и хорошо перемешивают. Когда смесь снова охладится, вливают 1 мл свежеприготовленного раствора 0,2 г сернокислого морфина в 10 мл концентрированной серной кислоты. Если испытуемая проба содержала метиловый спирт, то тотчас же или не позднее чем через 20 мин. появляется фиолетово-красная окраска, приобретающая при длительном стоянии грязный оттенок. Фиолетовая окраска, появляющаяся лишь через 30 мин., не принимается во внимание.

Трудности определения заключаются в том, что фильтрат после добавления серной кислоты может значительно потемнеть или после добавления сернокислого морфина принять коричневый оттенок. В таких случаях следует повторить все определение.

Если в испытуемой пробе присутствуют лишь незначительные количества способных окисляться примесей, то указанное выше количество (1 г) перманганата калия может оказаться слишком большим; правильнее добавлять последний понемногу до появления устойчивой окраски.

В тех случаях, когда фильтрат по окончании окисления не обесцвечивается и сохраняет цвет перманганата, избыток последнего разрушают, осторожно добавляя этиловый спирт.

Реакцию можно сделать еще чувствительнее, если фильтрат смешать с серной кислотой, смесь поместить на часовое стекло и посыпать сверху порошком морфина. При наклонении часового стекла появляются фиолетово-красные прожилки.

Такие же окраски кроме морфина дают кодеин, апоморфин и различные фенолы. Предложено применять для этой реакции раствор гваякола в серной кислоте, который тотчас же или постепенно дает довольно устойчивую красную окраску [21]. Некоторые замечания относительно этой реакции см. [22].

Исследование чувствительности различных реагентов—морфина, апоморфина и гваякола—привело к выводу, что апоморфин является самым чувствительным реактивом, дающим наиболее правильные результаты [23]. Для испытания применяют раствор 0,02 г хлористоводородного апоморфина в 10 мл концентрированной серной кислоты. На часовое стекло вливают пипеткой 0,5 мл этого раствора, а затем также медленно в середину раствора апоморфина добавляют пипеткой 0,1 мл хорошо охлажденной испытуемой пробы. В положительном случае появляется фиолетовое кольцо и в дальнейшем выпадает кристаллический осадок. Альдегиды, образующиеся при окислении сивушного масла, не дают ни окраски, ни кристаллического осадка.

Качественное открытие формальдегида с фуксиносернистой кислотой (реакция Дениже, измененная Гассе [24]).

Испытания производят с дистиллятом, полученным из спиртных напитков, эссенций и т. д. 0,25 мл дистиллята обрабатывают в широкой пробирке 0,2 мл концентрированной серной кислоты и 5 мл 1-процентного раствора перманганата калия. После перемешивания оставляют на 2 мин. Затем приливают 1 мл 8-процентного раствора щавелевой кислоты, при охлаждении добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты и, когда раствор станет бесцветным, добавляют 5 мл фуксиносернистой кислоты (см. ниже). Если дистиллят содержит метиловый спирт, то в зависимости от его количества сразу или через некоторое время появляется сине-фиолетовая или синева-красная окраска. Эта реакция позволяет обнаружить метиловый спирт вполне достоверно даже при концентрации 0,05% по объему.

Совершенно безупречные результаты могут быть получены лишь при условии применения прочного фуксина. Следует пользоваться парафуксином, и преимущественно тем сортом, который предназначается для бактериологических целей [25].

Приготовление реактива. 1 г фуксина растворяют в 1 л воды и добавляют 25 г кристаллического сульфата натрия и 15 мл соляной кислоты (уд. вес 1,18). Реактив должен быть бесцветным.

Качественное открытие формальдегида при помощи пептона Витте. К третьей части пробы, окисленной, как указано выше, и обесцвеченной щавелевой и серной кислотами, прибавляют 2—3 мг пептона Витте. После кипячения и быстрого охлаждения приливают 1—2 капли 1-процентного раствора хлорида железа (III) и на дно 5 мл концентрированной серной кислоты. Появление фиолетово-синего кольца указывает на присутствие в пробе метилового спирта [25].

Качественное открытие формальдегида реакцией конденсации с димедоном [26]. При исследовании смесей метилового и этилового спиртов, даже при значительном избытке последнего, можно удалить образовавшийся при окислении уксусный альдегид, обрабатывая смесь обоих альдегидов хлористым аммонием. Формальдегид дает гексаметиленetetрамин, от которого уксусный альдегид может быть легко отделен отгонкой.

Ход определения. Исследуемый спирт разбавляют водой примерно до 5-процентного содержания. 5 мл раствора обрабатывают в колбе 0,3 мл 85-процентной фосфорной кислоты и 2 мл 3-процентного раствора перманганата калия; смесь оставляют на 10 мин. Затем добавляют 1 мл раствора

щавелевой кислоты. Соверши-
бирку, охлаждае-
центного раство-
при комнатной о-
извлекают ост-
серной кислоты
несколькими кап-
ного раствора д-
разбавленной у-
метанола не мен-
димедона, при
ниже 0,5% об-
димедон может
собрать его на
плавления (188°)

Окисление л-
вого спирта хр-
количества оки-
ной кислоты [4]

Пробу, сод-
ных объемов 1
ной серной кис-
перемешивани-
ная, не стане-

Раствор п-
рых первая с-
дегид. Чтобы
работывают 1
центным раст-
кислоты. Поя-
формальдегида

Для дока-
гида применя-
ную реакцию
О реакци-
саметилентет-

Открыт-
Образование
ной кислоты
л-бромбензо-

Эта реак-
[29]:

В
Метод по-
ний в услови-

В склян-
пробу с 10 мл
растертый в
мости от ож-
пока она не
ная реакция
белого поро-
вают, пром-
сушивают на

щавелевой кислоты и через 2 мин. 10—12 капель концентрированной серной кислоты. Совершенно бесцветный раствор перегоняют почти до конца в пробирку, охлаждаемую ледяной водой, куда предварительно налито 5 мл 2-процентного раствора хлорида или ацетата аммония; дестиллят оставляют на 30 мин. при комнатной температуре, выпаривают раствор на водяной бане досуха, извлекают остаток водой, подкисляют несколькими каплями разбавленной серной кислоты и отгоняют в пробирку, где налито 0,5—1,0 мл подщелоченного несколькими каплями раствора щелочи и хорошо охлажденного 0,5-процентного раствора димедона. По окончании перегонки добавляют несколько капель разбавленной уксусной кислоты до слабокислой реакции. При содержании метанола не менее 1% тотчас же наблюдается выпадение кристаллов формальдегидона, при меньшем—лишь через некоторое время. При концентрациях ниже 0,5% образование кристаллов совершенно не происходит. *Формальдегидон* может быть опознан просто по форме кристаллов; можно также собрать его на микрофилтре и определить на микроприборе температуру плавления (188°).

Окисление хромовой смесью. Выход формальдегида при окислении метилового спирта хромовой смесью удается повысить до 33%, применяя треть того количества окислителя, которое требуется для окисления спирта до муравьиной кислоты [27].

Пробу, содержащую метанол, смешивают с охлажденной смесью из равных объемов 10-процентного раствора хромовой кислоты и концентрированной серной кислоты и нагревают с обратным холодильником до 50° при частом перемешивании до тех пор, пока смесь, первоначально коричневая, затем зеленая, не станет синеватой.

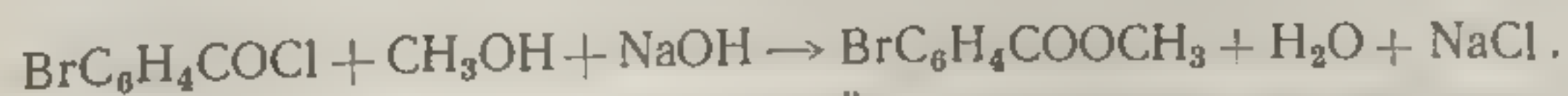
Раствор перегоняют, собирая три фракции объемом 5, 10 и 15 мл, из которых первая содержит неокисленный метанол, вторая и третья—формальдегид. Чтобы обнаружить формальдегид, 1 мл второй или третьей фракции обрабатывают 1-процентным раствором солянокислого фенилгидразина, 5-процентным раствором феррицианида калия и 1 мл концентрированной соляной кислоты. Появление фуксиново-красной окраски указывает на присутствие формальдегида, а таким образом и метилового спирта.

Для доказательства присутствия метилового спирта в виде формальдегида применяются и другие реакции, свойственные последнему, например цветную реакцию с хромотроповой кислотой [28].

О реакции открытия метилового спирта в виде двойного соединения гексаметилентетрамина с феррицианидом магния-калия см. стр. 182.

Открытие метилового спирта в виде эфира п-бромбензойной кислоты. Образование хорошо кристаллизующегося метилового эфира п-бромбензойной кислоты происходит даже в водных растворах при действии хлористого п-бромбензоила в присутствии едкого натра.

Эта реакция не требует предварительного окисления метилового спирта [29]:



Метод позволяет отличить метиловый спирт от этилового, так как последний в условиях определения дает эфир, жидкий даже при низких температурах.

В склянке, закрывающейся притертой пробкой, смешивают испытуемую пробу с 10 мл 10-процентного раствора щелочи, нагревают до 40—50°, вводят растертый в порошок хлористый п-бромбензоил в количестве 1—3 г в зависимости от ожидаемого содержания метанола и встряхивают смесь до тех пор, пока она не охладится, наблюдая, чтобы в ней все время сохранялась щелочная реакция. В присутствии метилового спирта тотчас же выделяется в виде белого порошка метиловый эфир п-бромбензойной кислоты; его отфильтровывают, промывают холодной водой до исчезновения щелочной реакции и высушивают на пористой тарелке или в эксикаторе. Метиловый эфир п-бромбен-

зойной кислоты после перекристаллизации из этилового спирта представляет собой блестящие листочки, из метилового—тонкие иглы с т. пл. 70—74°.

Весьма простой способ открытия метилового спирта, пригодный ■ в присутствии этилового, основан на микроопределении температуры плавления метилового эфира *п*-бромбензойной кислоты [30].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

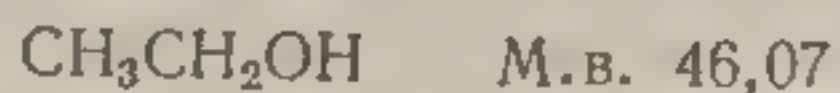
Среди разнообразных методов количественного определения метилового спирта колориметрический метод [31] может дать лишь приближенные результаты. Остальные же методы весьма сложны, особенно в случае анализа смесей с другими спиртами, и требуют применения специальной аппаратуры. Примером может служить описываемый ниже метод определения летучих спиртов [32, 33].

В этом методе использовано образование эфира азотистой кислоты, мгновенно происходящее при действии азотистой кислоты на метиловый спирт. Этот эфир, кипящий при —12° и почти нерастворимый в воде, отгоняется из реакционной смеси током углекислоты, промывается для удаления окислов азота раствором бикарбоната натрия ■ улавливается ■ растворе иодида калия, подкисленном соляной кислотой. Здесь эфир сразу же омыляется и иод, выделяющийся под действием свободной азотистой кислоты, может быть оттитрован раствором тиосульфата. Для проведения анализа предложена соответствующая аппаратура [32].

При отсутствии других окисляющихся веществ можно пользоваться методами, основанными на окислении метилового спирта раствором хромовой кислоты с последующим иодометрическим определением ее избытка. Метод пригоден и в присутствии формальдегида [34]. Об определении метилового спирта окислением перманганатом в щелочной среде см. [35].

Об определении метилового спирта в присутствии этилового и открытии следов см. [36].

ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ, ЭТАНОЛ C_2H_6O



Этиловый спирт—бесцветная жидкость; т. пл. —114,2°; т. кип. 78°; $d^{20}_4 = 0,7892$; $n^{20}_D = 1,3623$.

Горит бледно-голубым несветящимся пламенем. Гигроскопичен, смешивается с водой во всех отношениях, является хорошим растворителем органических веществ, растворяет также и некоторые неорганические соли, например иодид калия, хлорид и иодид ртути (II) и т. д. С некоторыми солями (хлоридом кальция, нитратом магния) дает кристаллические соединения, где играет роль «кристаллизационного спирта».

При смешивании этилового спирта и воды происходит сжатие, сопровождающееся выделением тепла. 52 мл этилового спирта и 48 мл воды дают при 20° не 100, а только 96,3 мл смеси.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Иодоформная проба по Либену [37]. Испытуемый раствор, содержащий этиловый спирт, нагревают с раствором иода в растворе иодида калия и с таким количеством раствора едкого натра, которое необходимо лишь для уничтожения коричневой окраски иода. В присутствии этилового спирта тотчас или после некоторого стояния выпадает желтый кристаллический осадок иодоформа, легко распознаваемый по характерному запаху, т. пл. 120°.



Эта реакция не
ацетону и другим мет
В многочисленных
самые различные ус
мендуется пользова
калия, в других—5
ский иод без указани
о пределах чувстви
Коренман [39]
чению пределов чув
что оптимальными
1,0 н. раствора едко
и иодида калия 1 :
ких условиях чувст
К 5 мл воды
твора едкого кали
иодида калия в 100
падает иодоформ.
Вместо раство
[40] смесь иодида
стую кислоту, а о
иодоформа.

10 мл испыту
и 0,2 г персульфа
(1 : 10), и нагрева
капля спирта, то
чисто желтый осад
при дальнейшем
может появиться

Проба Бертра
несколько капел
при постоянном
запах хлористо
этилбензоата.

Последний
реакционной см

По плотн
в спиртовых ж
рожном нагре
в перегонную
при помощи ш
ленно отгоняю
водное число
до метки, взв
туемые проб
веществ, улет
постоянно пр
нейтрализова
оттитровать
(индикатор ф
ходованного
величину из
этилового спи
5 К. Бауер

Эта реакция не специфична для этилового спирта и свойственна только ацетону и другим метилкетонам.

В многочисленных описаниях вариантов этого испытания приводятся самые различные условия осуществления реакции. В одних описаниях рекомендуется пользоваться 10-процентным раствором иода в растворе иодида калия, в других—5-процентным; советуют применять просто кристаллический иод без указания его количества [38], отсутствует также и общее мнение о пределах чувствительности этой реакции.

Коренман [39] опубликовал подробное исследование, посвященное изучению пределов чувствительности иодоформной реакции; он пришел к выводу, что оптимальными условиями реакции являются следующие: 1) применение 1,0 н. раствора едкого кали; 2) 0,1 н. концентрация иода; 3) соотношение иода и иодида калия 1 : 1,3 и 4; температура реакции 50°. Можно считать, что в таких условиях чувствительность составляет 1 : 23 000, т. е. 0,043 мг в 1 мл.

К 5 мл воды приливают 1 каплю спирта, добавляют 10 мл 1,0 н. раствора едкого кали и 10 мл раствора, приготовленного из 1,27 г иода и 1,65 г иодида калия в 100 мл воды, и нагревают до 50°. Через несколько минут выпадает иодоформ.

Вместо раствора иода в растворе иодида калия можно также применять [40] смесь иодида и персульфата калия. Эта смесь быстро дает иодноватистую кислоту, а окисляющее действие персульфата способствует образованию иодоформа.

10 мл испытуемой пробы обрабатывают в пробирке 0,15 г иодида калия и 0,2 г персульфата калия, добавив предварительно 1,5—2 мл едкого натра (1 : 10), и нагревают до 50—60°. Если в 10 мл пробы присутствует хотя бы одна капля спирта, то при нагревании уже через минуту появляется красивый чисто желтый осадок иодоформа, количество которого несколько увеличивается при дальнейшем нагревании. При очень малом содержании спирта осадок может появиться и не раньше как через 5 мин.

Проба Бертло [41]. К раствору, содержащему этиловый спирт, приливают несколько капель хлористого бензоила, хорошо перемешивают и прибавляют при постоянном встряхивании раствор едкого натра до полного исчезновения запаха хлористого бензоила и явственного появления характерного запаха этилбензоата.

Последний можно ощутить особенно отчетливо, если несколько капель реакционной смеси поместить на кусочек фильтровальной бумаги.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

По плотности дестиллята. Количественное определение этилового спирта в спиртовых жидкостях, как-то вине и др., основано на отгонке спирта при осторожном нагревании и измерении плотности дестиллята. 50 мл вина помещают в перегонную колбу емкостью 200 мл, разбавляют 75 мл воды и соединяют колбу при помощи шариковой насадки на резиновой пробке с холодильником. Медленно отгоняют, собирая 40—45 мл дестиллята в пикнометр емкостью 50 мл, водное число которого предварительно определено. Дополняют водой при 15° до метки, взвешивают и пересчитывают плотность на таковую при 4°. Испытуемые пробы не должны, конечно, содержать кроме спирта никаких других веществ, улетучивающихся при температуре кипения воды. Так как в вине постоянно присутствует небольшое количество кислот, то приходится либо нейтрализовать их перед перегонкой, либо после определения удельного веса оттитровать перегон при температуре кипения 0,1 н. раствором едкого кали (индикатор фенолфталеин). Число миллилитров раствора едкого кали, израсходованного при титровании, умножают на 0,000018 и вычитают полученную величину из найденной плотности дестиллята. Для вычисления содержания этилового спирта по найденной плотности пользуются табл. I или II (стр. 450).

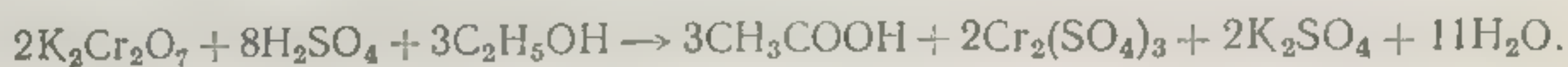
ОКСИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Окисление перманганатом калия. Этиловый спирт при отсутствии других окисляющихся веществ можно определить оксидиметрически, но лишь в весьма разбавленных водных растворах, лучше всего при 0,05—0,1-процентных концентрациях [42].

50 мл раствора в колбе емкостью 500 мл обрабатывают 50 мл 0,1 н. раствора перманганата калия и медленно по каплям 20 мл концентрированной серной кислоты. К теплomu раствору ($60^{\circ} \pm 1^{\circ}$) приливают 100 мл холодной воды и 50 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты, затем нагревают до кипения и обратно оттитровывают избыток щавелевой кислоты 0,1 н. раствором перманганата.

1 мл 0,1 н. раствора соответствует 0,000766 г этилового спирта.

Окисление хромовой смесью. Вместо перманганата калия окисление можно проводить и при помощи хромовой кислоты, получаемой из бихромата калия [43, 44]:



Реакцию проводят с избытком раствора хромовой кислоты точно известной концентрации и этот избыток оттитровывают обратно раствором соли Мора в присутствии индикатора дифениламина.

Необходимые растворы. Раствор хромовой кислоты: 33,832 г химически чистого бихромата калия растворяют в 450 мл воды, обрабатывают смесью из 130 мл 85-процентной фосфорной кислоты и 250 мл концентрированной серной кислоты и доливают до литра водой. 1 мл такого раствора соответствует точно 0,01 мл этилового спирта. Раствор соли Мора: 70,4 г соли Мора растворяют в 400 мл воды, добавляют 20 мл концентрированной серной кислоты, фильтруют и разбавляют до литра. Раствор дифениламина: 1,0 г химически чистого дифениламина растворяют в 100 мл концентрированной серной кислоты.

Установка титра раствора соли Мора. 5,0 мл раствора хромовой кислоты в колбе емкостью 500 мл разбавляют 300 мл воды, добавляют к ним 6—8 капель раствора дифениламина и по каплям из бюретки раствор соли Мора. Темнокоричневая окраска раствора постепенно вблизи конца титрования становится сине-фиолетовой, переходя при достижении момента конца титрования в зеленую. Титр раствора следует время от времени проверять.

Ход определения. 20 мл испытуемого раствора перегоняют из колбы емкостью 150 мл с шариковой насадкой [45], собирая 3—10 мл отгона, в которых не должно содержаться свыше 0,06—0,07 г этилового спирта. Более концентрированные спиртовые растворы должны быть соответственно разбавлены. Перегон нагревают до $40\text{--}50^{\circ}$, приливают к нему 10 мл подогретого до $80\text{--}90^{\circ}$ раствора хромовой кислоты и оставляют в покое на 5 мин. Затем смесь переносят количественно в коническую колбу емкостью 300 мл, добавляют 6—8 капель раствора дифениламина и титруют избыток хромовой кислоты раствором соли Мора. Так как 1 мл раствора хромовой кислоты соответствует 0,01 мл этилового спирта, то содержание последнего вычисляется в миллилитрах.

Для определения малых количеств этилового спирта в разбавленных растворах предложен измененный микрометод Цейзеля [46].

Определение этилового спирта в крови. Определение этилового спирта в крови при выяснении причин несчастных случаев на транспорте производится, как правило, по Видмарку [47]. Этот метод основан на количественном поглощении спирта в закрытом сосуде с одновременным окислением хромовой смесью. Расход бихромата определяется иодометрически.

Для определения
каждой емкости с кра
имеет рукоятку с кра
отмеривания раствора
оттянутой в верней и
ской пипеткой [48].
Необходимо
смеси: 0,25 г бихрома
колбе до 100 мл конче
иодид калия: 0,01 н.
разбавлением 0,1 н. р
насыщенный хлоридом
Ход опреде
вают 1 мл раствора хр
щают 0,2 мл испытует
вают на соединение
новый колпачок (с
Колбочки ставят на
в термостат, нагрев
50—60°. По истечен
го времени снимают
новый колпачок, вы
пробку, приливают
воронку 25 мл во
ремешивают и дан
даться. Затем пр
0,5 мл раствора н
лия и точно через
титруют 0,01 н. р
тиосульфата. Пер
лом титрования пр
2 капли раствора к
переход заметен о
повторное появле
окраски не прини
внимание. Одна
производится кон
фата соответству
содержание спир
дованного раство
спирта в крови
Исследуемая
дающих ацетону
взятия крови с
средствами запр
Проба кров
шей 0,08 г фтор
дала [50].
Гисберг [5
и указывает на
однако рекомендо
ние большей ча
тими за спирт
различными мет
и Штейлеману

Для определения содержания этилового спирта пользуются конической колбой емкостью 50 мл (колба Видмарка), пришлифованная пробка которой имеет рукоятку с крючком и снабжена подвешенной чашечкой (рис. 6). Для отмеривания раствора хромовой смеси пользуются пипеткой емкостью 1 мл, оттянутой в верхней и нижней частях в капиллярные трубки, или автоматической пипеткой [48].

Необходимые растворы. 0,25-процентный раствор хромовой смеси: 0,25 г бихромата калия растворяют в 1 мл воды и разбавляют в мерной колбе до 100 мл концентрированной серной кислотой. 5-процентный раствор иодида калия: 0,01 н. раствор тиосульфата; этот раствор готовят каждый раз разбавлением 0,1 н. раствора. 1-процентный раствор крахмала (растворимого), насыщенный хлоридом натрия.

Ход определения [49]. В совершенно сухую колбу Видмарка вливают 1 мл раствора хромовой смеси. В чашечку, соединенную с пробкой, помещают 0,2 мл испытуемой крови или сыворотки, вставляют пробку и натягивают на соединение резиновый колпачок (соску).

Колбочки ставят на 2 часа в термостат, нагретый до 50—60°. По истечении этого времени снимают резиновый колпачок, вынимают пробку, приливают через воронку 25 мл воды, перемешивают и дают остыть. Затем приливают 0,5 мл раствора иодида калия и точно через 1,5 мин. титруют 0,01 н. раствором тиосульфата. Перед началом титрования приливают 2 капли раствора крахмала; переход замечен отчетливо; повторное появление синей окраски не принимается во внимание. Одновременно

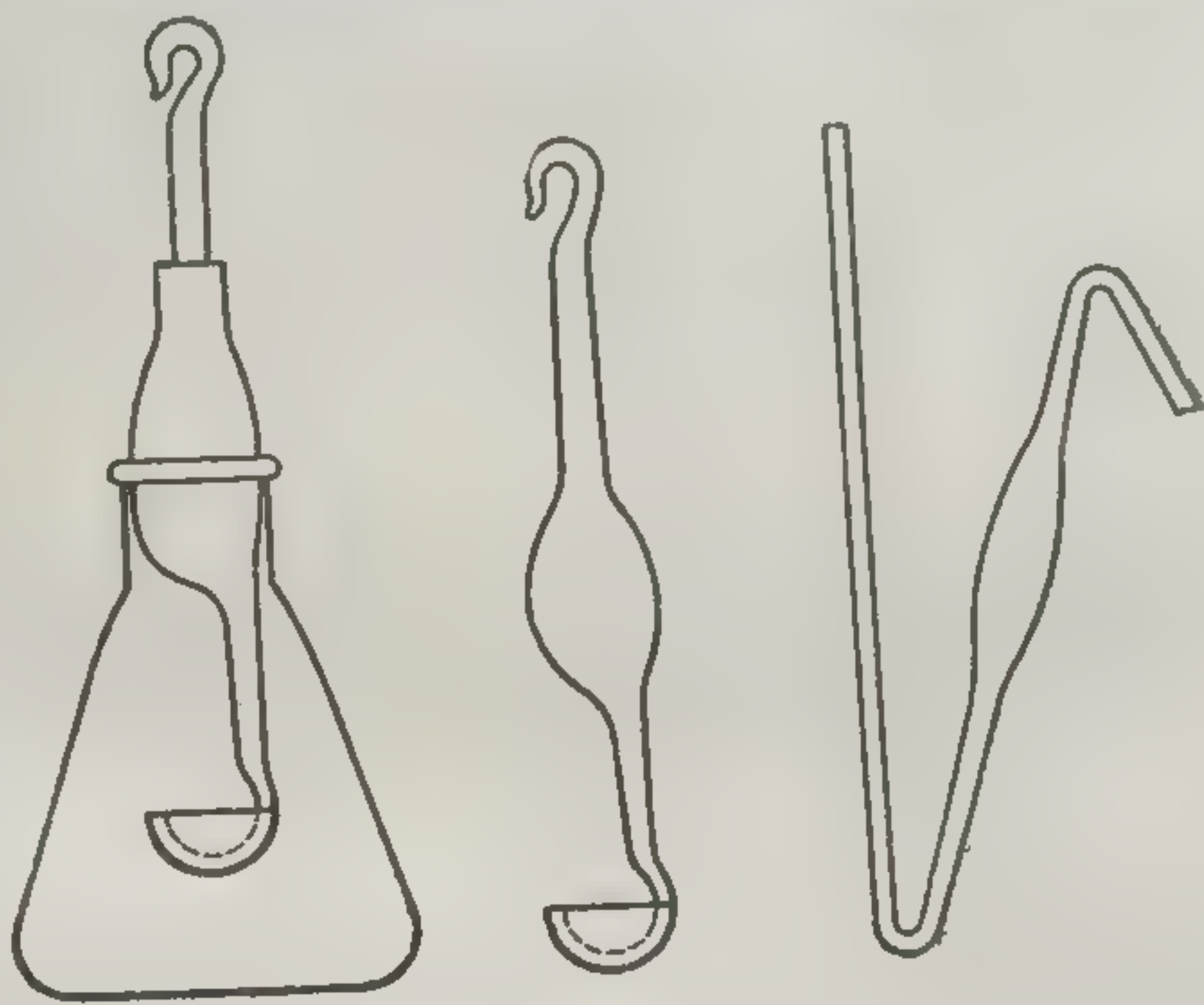


Рис. 6.

производится контрольный опыт с 0,2 мл воды. 1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата соответствует 0,113 мл этилового спирта. Для пробы крови объемом 0,2 мл содержание спирта в тысячных долях находят, умножая количество израсходованного раствора тиосульфата на 0,565. Нормальным содержанием этилового спирта в крови считается 0,03%.

Исследуемая кровь не должна содержать ацетона; для диабетиков, страдающих ацетонурией, результаты анализа будут ошибочны. Дезинфекция места взятия крови спиртом, эфиром или содержащим спирт дезинфекционными средствами запрещается.

Проба крови отбирается лучше всего специальной пипеткой, содержащей 0,08 г фторида натрия. Можно применять и капиллярную трубку Люнга-даля [50].

Гинсберг [51], рассматривая принципы определения спирта в крови, хотя и указывает на недостаточную специфичность всех предложенных методов, однако рекомендует метод Фридмана и Класа [52], в котором исключено влияние большей части веществ, могущих мешать определению и быть принятыми за спирт. Предлагается также [53] производить определения двумя различными методами, а именно по Видмарку и для контроля по Гейдучке и Штейлеману [54].

н-ПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ C_3H_8O 

Бесцветная жидкость со спиртовым запахом, горит светящимся пламенем; т. пл. -126° ; т. кип. $97,4^\circ$; $d^{20}_4=0,8044$; $n^{20}_D=1,3854$. В безводном состоянии сильно гигроскопичен, смешивается с водой во всех отношениях; 71,69 части пропилового спирта и 28,31 части воды дают смесь, постоянно кипящую при $87,7^\circ$. Смешивается с метиловым и этиловым спиртами, петролейным эфиром, ацетоном, бензолом и другими органическими растворителями. В отличие от этилового спирта нерастворим в холодном насыщенном растворе хлорида кальция.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

О цветной реакции с ванилином и серной кислотой, а также нитробензальдегидом после окисления хромовой кислотой см. стр. 58. О температурах плавления эфиров пропилового спирта и 3,5-динитробензойной и антрахинон- β -карбоновой кислот см. стр. 48.

Определение пропилового спирта в смесях с этиловым спиртом и водой. Наиболее пригодна реакция с ванилином и серной кислотой [55].

Р е а к т и в ы. 25-процентный раствор хромового ангидрида, 50-процентная по объему серная кислота, 2-процентный спиртовой раствор ванилина, дымящая соляная кислота, чистые н-пропиловый и этиловый спирты.

Определение производят колориметрическим путем, пользуясь эталонами, представляющими собой растворы этилового спирта, содержащего различные количества н-пропилового спирта. Общая концентрация обоих спиртов должна равняться всегда 40% по объему.

Отбирают по 5 мл растворов исследуемой пробы и эталонов, смешивают их в конических колбах емкостью 200 мл с 6 мл раствора хромовой кислоты и 0,5 мл серной кислоты, добавляют затем по несколько кусочков пемзы и отгоняют в течение 5 мин. по 4 мл через вертикально поставленный холодильник в приемник с меткой, отвечающей объему 4 мл, погруженный до краев в ледяную воду.

В пробирки одинакового диаметра вливают пипеткой по 0,6 мл соответственно каждого дестиллята и прибавляют по 3 капли раствора ванилина и по 4 мл дымящей соляной кислоты, перемешивают и ставят пробирки точно на 6 мин. в водяную баню при 65° таким образом, чтобы уровень жидкости внутри пробирки совпадал с уровнем воды в бане, и затем охлаждают. Слишком сильно окрашенные растворы разбавляют 4—8 мл 25-процентной соляной кислоты и сравнивают окраску исследуемой пробы с соответствующими эталонами.

3-процентный	пропиловый спирт	дает	оранжевую окраску,
5-процентный	»	»	» отчетливую розовую,
10-процентный	»	»	» красно-коричневую,
15-процентный	»	»	» пурпурно-красную до коричневой,
20-процентный	»	»	» глубокую пурпурно-красную.

Точность определения между двумя пробами до 3%.

Присутствие небольших количеств изопропилового спирта мало влияет на оттенок окраски; в случаях больших количеств целесообразно удалять образующийся при окислении ацетон, добавляя 0,2 г солянокислого гидроксиламина и оставляя смесь на 0,5 часа перед колориметрическим измерением.

Изопропи-
хом; т. пл.
во всех отно
смесь, постоян
спиртами, аце
растворителям

а) О реак
б) Неск
спирта, нали
трированной
В присутств
кольцо, а з
кислоты [56]

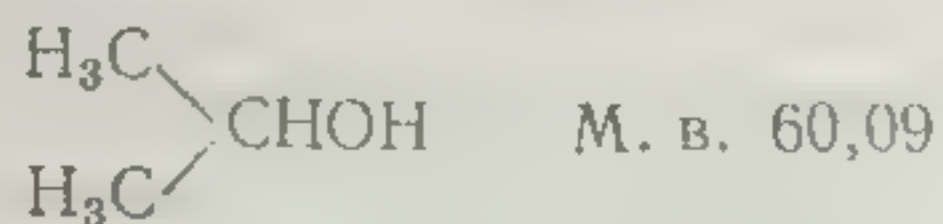
При ис
10,0 г отогн
воды, встрях
руют.

При ис
разбавленн
медицинско
приливают
да в конце
ную баню.

в) Неск
0,5-процент
спирта) и з
ной кислот
в стакан ем
ной бане
кислоты. Р
зовый, до
и даже бо

В слу
несколько
к красном
цветным и
несколько

Откр
косметичес
с прямым
цилиндр. г
3 мл хоро
лового спи
солянокис
присутству
на 3 мин.
кий филь
реакцией

ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ C_3H_8O 

Изопропиловый спирт—бесцветная жидкость со слабым спиртовым запахом; т. пл. $-89,5^\circ$; т. кип. 82° ; $d_{16}^{16}=0,7876$; $n_D^{20}=1,3776$. Смешивается с водой во всех отношениях. 87,9 части изопропилового спирта и 12,1 части воды дают смесь, постоянно кипящую при $80,37^\circ$. Смешивается с метиловым и этиловым спиртами, ацетоном, петролейным эфиром, бензолом и другими органическими растворителями.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) О реакции с ванилином и серной кислотой см. стр. 58.

б) Несколько капель изопропилового спирта смешивают с 2 мл этилового спирта, наливают на дно раствор 0,2 г *m*-нитробензальдегида и 10,0 мл концентрированной серной кислоты и ставят на 1 мин. в горячую водяную баню. В присутствии изопропилового спирта сначала появляется карминово-красное кольцо, а затем при стоянии постепенно окрашивается весь слой серной кислоты [56].

При исследовании сложных экстрактов предварительно следует от 10,0 г отогнать 7 мл дестиллята. Затем 2 мл дестиллята разбавляют 4 мл воды, встряхивают в течение 0,5 мин. с 0,2 г активированного угля и фильтруют.

При исследовании спиртных напитков 2 мл пробы обрабатывают 4 мл разбавленной серной кислоты, встряхивают в течение 0,5 мин. с 0,2 г медицинского угля и фильтруют. К 2 мл, взятым от каждого из фильтратов, приливают свежеприготовленный 1-процентный раствор *m*-нитробензальдегида в концентрированной серной кислоте и ставят на 1 мин. в горячую водяную баню.

в) Несколько капель изопропилового спирта обрабатывают сначала 5 мл 0,5-процентного раствора пиперонала (0,5 г пиперонала в 100 мл абсолютного спирта) и затем медленно, избегая закипания, 20 мл концентрированной серной кислоты, после чего хорошо перемешивают. 4—5 мл этой смеси переносят в стакан емкостью 50 мл и диаметром около 4 см и нагревают на кипящей водяной бане точно 5 мин., снимают и приливают 30 мл 30-процентной уксусной кислоты. В присутствии изопропилового спирта раствор окрашивается в розовый, доходящий до красного, цвет; окраска устойчива в течение получаса и даже больше [57].

В случае очень малых количеств изопропилового спирта окраска через несколько минут может перейти в красно-коричневую, возвращаясь затем опять к красному тону. В отсутствие изопропилового спирта раствор остается бесцветным или приобретает весьма слабую розовую окраску, исчезающую через несколько минут.

Открытие изопропилового спирта в тинктурах, спиртных напитках, косметических препаратах и кремах. Пробу нагревают на водяной бане в колбе с прямым холодильником и собирают дестиллят в маленький измерительный цилиндр, погруженный в ледяную воду. По прекращении перегонки отбирают 3 мл хорошо перемешанного дестиллята и, добавив 0,7 мл 80-процентного этилового спирта, переносят в пробирку, где предварительно налит раствор 1 г солянокислого гидроксиламина в 3 мл воды для связывания эфирных масел, присутствующих в косметиках. Хорошо перемешивают, оставляют точно на 3 мин., вносят 0,4 г угля, снова перемешивают и фильтруют через маленький фильтр. Присутствие изопропилового спирта в фильтрате доказывается реакцией с пипероналом.

Открытие изопропилового спирта после окисления до ацетона. Открытие ацетона с нитропруссидом натрия. В перегонную колбу помещают 2 мл испытуемой смеси, содержащей изопропиловый спирт, 3 г порошкообразного бихромата калия и 35 мл разбавленной серной кислоты, тотчас соединяют с насадкой и отгоняют 2 мл в маленький измерительный цилиндр. К дестилляту прибавляют 8 мл 10-процентного аммиака, 2,0 г хлорида аммония и, когда растворится хлорид аммония, 5 капель свежеприготовленного 2,5-процентного раствора нитропрусида натрия. Изопропиловый спирт, присутствующий в количестве свыше 1%, тотчас же дает фиолетовую окраску, устойчивую в течение нескольких часов; при меньших количествах окраска появляется лишь через несколько минут. Ацетальдегид не дает окрашивания. Эта реакция была впервые предложена Рэ [58] и в дальнейшем была проверена [59]. Интенсивность окраски, как оказалось, зависит от содержания хлористого аммония и от величины pH.

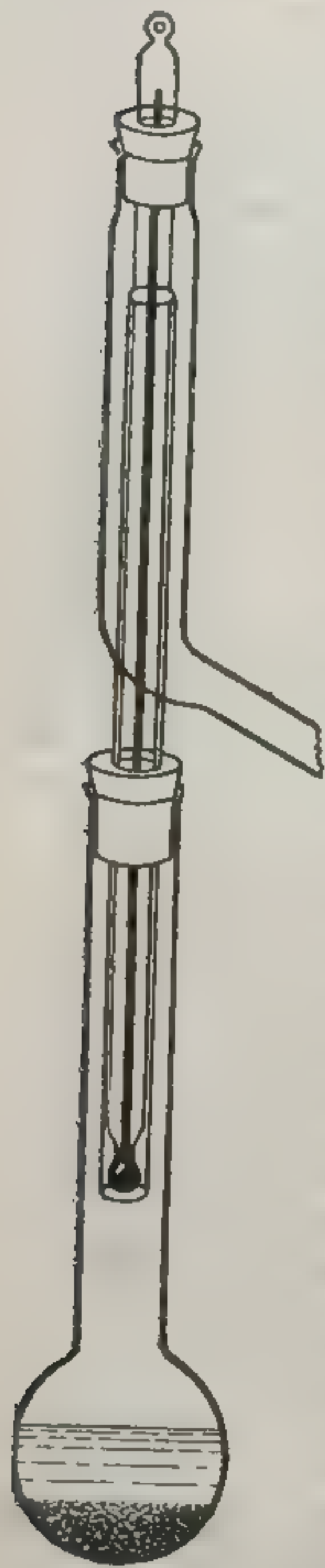


Рис. 7.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ [59]

В 5 г испытуемой пробы, содержащей изопропиловый спирт, разбавляют 5 мл воды и отгоняют от нее 7—8 мл из специального прибора для определения спиртового числа (рис. 7), точно соблюдая предписанные условия отгонки. Форштосс погружают в охлаждаемый приемник, куда предварительно налито 20 мл воды. Содержимое приемника переносят в колбу емкостью 500 мл, вливают раствор 7,5 г бихромата калия в 75 мл воды и соединяют колбу с вертикально поставленным холодильником. Через холодильник в колбу, охлаждаемую водой, вливают холодную смесь из 75 г серной кислоты и 50 г воды и оставляют смесь на 3 часа при комнатной температуре; затем прибавляют раствор 30 г сульфата железа (II) в 60 мл воды и отгоняют через насадку 60 мл дестиллята. Дестиллят обрабатывают 20,0 г хлорида аммония и 20 мл раствора аммиака и разбавляют водой до 100 мл. К 5 мл последнего раствора приливают 3 капли 2,5-процентного раствора нитропрусида натрия. Если проба в течение часа остается бесцветной или, самое большее, принимает желтую окраску, то можно считать, что ацетон отсутствует и исследуемая проба не содержит изопропилового спирта. В случае положительной реакции проводят количественное определение, для чего предварительно заготавливают эталонные растворы. Навеску ацетона 0,15—0,2 г, точно взвешенную, обрабатывают 20 мл 10-процентного раствора аммиака и 20,0 г хлорида аммония и разбавляют до 100 мл водой. В 10 пробирок одинакового диаметра вливают приготовленный эталонный раствор в увеличивающихся количествах (0,5—5,0 мл), доливают его до объема 5 мл раствором 20,0 г хлорида аммония и 20 мл раствора аммиака в 100 мл воды. В две пробирки вливают испытуемый раствор в количестве 1—2 мл и также доливают до объема в 5 мл раствором хлорида аммония и аммиака. Во все 12 пробирок приливают по 3 капли раствора нитропрусида натрия, хорошо перемешивают и через 20 мин. сравнивают окраску обеих проб с эталонами. Из найденной величины вычисляют количество ацетона в 100 мл, взятого для колориметрирования раствора, что соответствует 5 г первоначального исследуемого материала. 58 частей ацетона соответствуют 60 частям изопропилового спирта.

Если окраска слишком интенсивна, что наблюдается в тех случаях, когда содержание изопропилового спирта превышает 0,150 г в 100 мл, то раствор соответственным образом разбавляют и повторяют колориметрирование.

Изопропиловый спирт
бихромата натрия
кислоты вычисляют
бихромата натрия
ацетона, естественного
кислотой веществ

Жидкость
 $n_D^{20} = 1,3993$. Однородная
0,3 объема воды
в метиловом спирте
Фенилуретан
О цветной

Бесцветная
 $n_D^{20} = 1,396$
и растворяется
О цветной
стр. 58.

ТРЕ

Ромбический
 $n_D^{20} = 1,387$
бутилового
79,92° [76]

Жидкость
 $n_D^{20} = 0,817$

Цилиндр
1 мл
1-процентный
ной кислоты
ствии аммиака
дений эталон
вана на
который

Изопропиловый спирт может быть определен окислением 1 н. раствором бихромата натрия в серной кислоте, взятым в избытке, причем избыток бихромата титруется иодометрически. По количеству израсходованной хромовой кислоты вычисляют содержание изопропилового спирта. 1 мл 1 н. раствора бихромата натрия соответствует 0,03003 г изопропилового спирта. Присутствие ацетона, естественно, не мешает определению, но другие окисляемые хромовой кислотой вещества в пробе присутствовать не должны [60].

НОРМАЛЬНЫЙ БУТИЛОВЫЙ СПИРТ

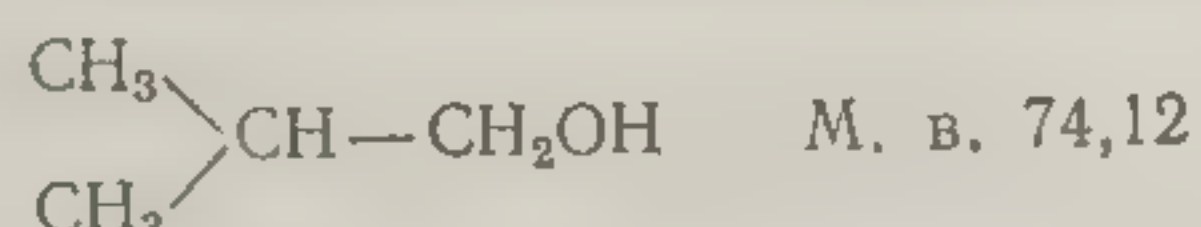


Жидкость с характерным запахом; т. пл.—80°; т. кип. 117°; $d^{20}=0,8098$; $n_D^{20}=1,3993$. Один объем нормального бутилового спирта растворяет при 17° 0,3 объема воды и сам растворяется в 11 объемах воды. Легко растворим в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, петролейном эфире, бензоле и т. д.

Фенилуретан, т. пл. 55°.

О цветной реакции с *o*-нитробензальдегидом после окисления см. стр. 58.

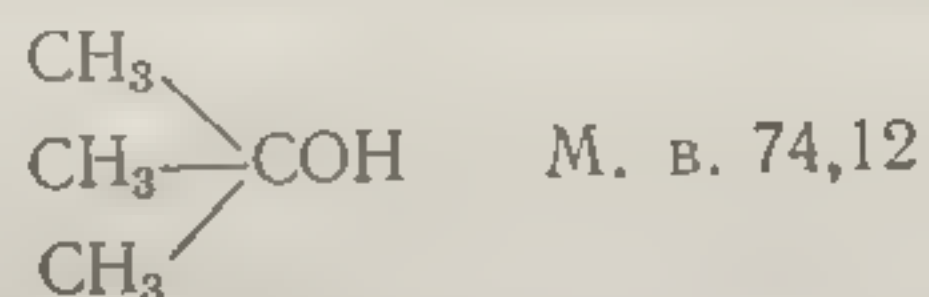
ИЗОБУТИЛОВЫЙ СПИРТ



Бесцветная жидкость с характерным запахом; т. кип. 108°; $d^{20}=0,8020$; $n_D^{17,5}=1,3968$. 1 часть изобутилового спирта растворяет при 15° 0,15 части воды и растворяется в 10 частях воды. Фенилуретан плавится при 80°.

О цветной реакции с хлористым *n*-нитробензоилом после окисления см. стр. 58.

ТРЕТИЧНЫЙ БУТИЛОВЫЙ СПИРТ. ТРИМЕТИЛКАРБИНОЛ



Ромбические пластинки или призмы; т. пл. 26°; т. кип. 82,6°; $d^{20}=0,7887$; $n_D^{20}=1,3878$. Смешивается с водой во всех отношениях; 88,24 части третичного бутилового спирта и 21,76 части воды дают смесь, постоянно кипящую при 79,92° [760 мм].

n-АМИЛОВЫЙ СПИРТ



Жидкость, плохо растворимая в воде; т. пл.—78,5°; т. кип. 138°; $d^{20}=0,817$; $n_D^{15}=1,4117$.

ЦВЕТНАЯ РЕАКЦИЯ С ФУРФУРОЛОМ И СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ [61]

1 мл раствора амилового спирта в этиловом спирте смешивают с 0,1 мл 1-процентного спиртового раствора фурфурола и 1,5 мл концентрированной серной кислоты и нагревают в течение 3 мин. на кипящей водяной бане. В присутствии амилового спирта появляется гранатово-красная окраска. При проведении этой пробы большую роль играет температура, так как реакция основана на отщеплении воды от амилового спирта и превращении его в амилен, который и дает окраску с фурфуролом.

Таблица 5

Добавление воды к 100 мл спиртового раствора для получения 30-процентной (по объему) концентрации

Содержание спирта в % по весу	К 100 мл раствора добавляют воды, мл	Содержание спирта в % по весу	К 100 мл раствора добавляют воды, мл	Содержание спирта в % по весу	К 100 мл раствора добавляют воды, мл
24,8	0,5	26,7	7,9	28,5	14,9
24,9	0,9	26,8	8,3	28,6	15,3
25,0	1,3	26,9	8,7	28,7	15,6
25,1	1,7	27,0	9,1	28,8	16,0
25,2	2,0	27,1	9,4	28,9	16,4
25,3	2,4	27,2	9,8	29,0	16,8
25,4	2,8	27,3	10,2	29,1	17,2
25,5	3,2	27,4	10,6	29,2	17,6
25,6	3,6	27,5	11,0	29,3	18,0
25,7	4,0	27,6	11,4	29,4	18,3
25,8	4,4	27,7	11,8	29,5	18,7
25,9	4,8	27,8	12,2	29,6	19,1
26,0	5,2	27,9	12,6	29,7	19,5
26,1	5,6	28,0	12,9	29,8	19,9
26,2	5,9	28,1	13,3	29,9	20,3
26,3	6,3	28,2	13,7	30,0	20,7
26,4	6,7	28,3	14,1	30,1	21,0
26,5	7,1	28,4	14,5	30,2	21,4
26,6	7,5				

Таблица 6

Добавление спирта к 100 мл спиртового раствора для получения 30-процентной (по объему) концентрации

Содержание спирта в % по весу	К 100 мл раствора добавляют абсолютного спирта, мл	Содержание спирта в % по весу	К 100 мл раствора добавляют абсолютного спирта, мл	Содержание спирта в % по весу	К 100 мл раствора добавляют абсолютного спирта, мл
22,50	3,52	23,25	2,31	24,00	1,09
22,55	3,44	23,30	2,23	24,05	1,01
22,60	3,36	23,35	2,15	24,10	0,93
22,65	3,28	23,40	2,07	24,15	0,85
22,70	3,20	23,45	1,98	24,20	0,77
22,75	3,11	23,50	1,90	24,25	0,69
22,80	3,04	23,55	1,82	24,30	0,61
22,85	2,96	23,60	1,74	24,35	0,53
22,90	2,88	23,65	1,66	24,40	0,45
22,95	2,79	23,70	1,58	24,45	0,37
23,00	2,71	23,75	1,50	24,50	0,29
23,05	2,63	23,80	1,42	24,55	0,21
23,10	2,55	23,85	1,34	24,60	0,12
23,15	2,47	23,90	1,26	24,65	0,04
23,20	2,39	23,95	1,18		

и встряхивают в течение 2 мин.; дают отстояться, причем постукиванием и вращением заставляют отдельные, прилипшие к стенкам капли хлороформа собраться в нижней части прибора, и выдерживают 0,5 часа при 15°, после чего точно отсчитывают уровень хлороформного слоя.

Таким же путем производят контрольное определение спирта 30-процентной объемной концентрации, совершенно не содержащего сивушного масла. Разность между найденными объемами дает истинное увеличение объема; умножая увеличение объема на 2,2, находят содержание сивушного масла в граммах в пересчете на абсолютный спирт.

Ниже приведена табл. 7, по которой можно сразу, на основании увеличения объема, найти содержание сивушного масла, выраженное в объемных процентах в 30-процентном спирте.

Таблица 7
Определение содержания сивушного масла по увеличению объема хлороформа

Увеличение объема хлороформа	Содержание сивушного масла, % (объемн.)	Увеличение объема хлороформа	Содержание сивушного масла, % (объемн.)	Увеличение объема хлороформа	Содержание сивушного масла, % (объемн.)
0,02	0,0133	0,24	0,1591	0,46	0,3050
0,04	0,0265	0,26	0,1724	0,48	0,3183
0,06	0,0398	0,28	0,1857	0,50	0,3316
0,08	0,0530	0,30	0,1989	0,52	0,3448
0,10	0,0663	0,32	0,2122	0,54	0,3581
0,12	0,0796	0,34	0,2255	0,56	0,3713
0,14	0,0928	0,36	0,2387	0,58	0,3846
0,16	0,1061	0,38	0,2520	0,60	0,3979
0,18	0,1194	0,40	0,2652	0,62	0,4111
0,20	0,1326	0,42	0,2785	0,64	0,4244
0,22	0,1459	0,44	0,2918		

Чтобы вычислить содержание сивушного масла в 100 мл исходного спиртового раствора, пользуются следующей формулой:

$$x = \frac{F(100 + a)}{100},$$

где F —найденное по таблице содержание сивушного масла, a —количество воды или спирта в миллилитрах, добавленное к 100 мл для получения точно 30-процентного спирта, x —содержание сивушного масла.

Предложена бюретка для извлечения сивушного масла, приспособленная для описанного выше прибора и градуированная таким образом, чтобы определение можно было производить с 20 и 10 мл спиртового раствора [63]. Описан метод, по которому сивушное масло извлекается α -хлорнафталином и содержание его вычисляется на основании измерения показателя преломления экстракта [64]*.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

Высокомолекулярные алифатические спирты можно идентифицировать на основании температур плавления как самих спиртов, так и полученных при их окислении кислот. Делать выводы о тождестве спирта следует только

* М. Г. Кучеровым разработан способ определения сивушного масла, основанный на извлечении его амиловым спиртом. [Труды Технической Комиссии при Департаменте неокладных сборов, 1, 202 (1888)].—Прим. ред.

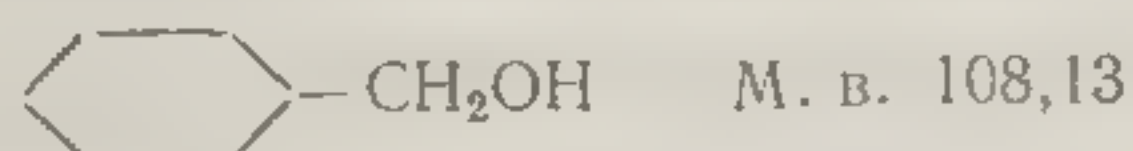
после сопоставления температур плавления исследуемого спирта и соответствующей ему кислоты (табл. 8).

Таблица 8

Сопоставление температур плавления спиртов и соответствующих им кислот

Спирты нормального строения	Т. пл., °C		Спирты нормального строения	Т. пл., °C	
	спирта	кислоты		спирта	кислоты
$C_{11}H_{23}OH$	19	28	$C_{18}H_{37}OH$	59	69,3
$C_{12}H_{25}OH$	24	44	$C_{19}H_{39}OH$	—	66,5
$C_{13}H_{27}OH$	31	40,5	$C_{20}H_{41}OH$	65—65,5	77,0
$C_{14}H_{29}OH$	38	54,0	$C_{22}H_{45}OH$	—	84,0
$C_{15}H_{31}OH$	46	51,0	$C_{24}H_{49}OH$	69	80—81
$C_{16}H_{33}OH$	50	62,5	$C_{26}H_{53}OH$	80	78
$C_{17}H_{35}OH$	—	66,0	$C_{30}H_{61}OH$	85	90

БЕНЗИЛОВЫЙ СПИРТ C_7H_8O



Бесцветная жидкость со слабым ароматическим запахом; при стоянии вследствие окисления приобретает запах бензальдегида; т. пл. $-15,3^\circ$; т. кип. 206° ; $d_{20}^{20}=1,0427$; $n_D^{20}=1,5394$; растворяется во всех обычных органических растворителях за исключением петролейного эфира. 4 части бензилового спирта растворяются в 100 частях воды. Содержание бензилового спирта в воде при концентрациях ниже 3 г в 100 мл может быть определено на основании показателя преломления. Расчет производят по следующей эмпирической формуле:

$$(r-14,40) \cdot 0,193,$$

где r —показатель преломления, измеренный при 20° рефрактометром погружения [67].

Фенилуретан бензилового спирта $C_6H_5 \cdot NHCOOC_7H_7$, т. пл. 78° ; кислый фталевый эфир, т. пл. $106-107^\circ$.

ОТКРЫТИЕ БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА [65a]

10 капель испытуемой пробы (при содержании бензилового спирта меньше 50% объем пробы увеличивают) смешивают с 30 мг безводного поташа и 5 каплями диэтилового эфира щавелевой кислоты и слегка нагревают смесь на голом пламени горелки. Не позже чем через минуту, как только смесь затвердеет или пожелтеет, ее охлаждают, добавляют 2 мл воды и снова нагревают до тех пор, пока не расплавится твердая масса дибензилоксалата. Выделенный при вторичном охлаждении твердый остаток перекристаллизовывают из спирта; температура плавления полученного этим путем дибензилоксалата $79-80^\circ$; чистый дибензилоксалат плавится при $80,5-81^\circ$. Этот способ пригоден только при отсутствии других первичных спиртов. Чтобы доказать присутствие бензилового спирта, последний превращают в легко обнаруживаемый бромистый бензил [66].

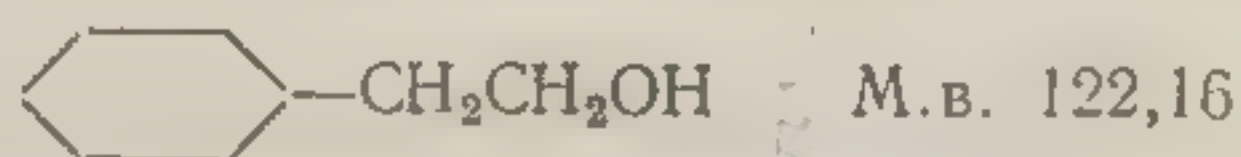
1—2 мл пробы (например, мятного масла) осторожно нагревают в течение 15 мин. на голом пламени (добавляя кипяtilьных камней) в пробирке, в которую вставлена в качестве холодильника вертикальная трубка, с 4—5 мл бромистоводородной кислоты, затем полученной смесью смачивают полоску

фильтровальной бумаги. В присутствии бензинового спирта ощущается (обычно после промывания водой) характерный запах бромистого бензила, вызывающего слезотечение.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ВИДЕ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ [67]

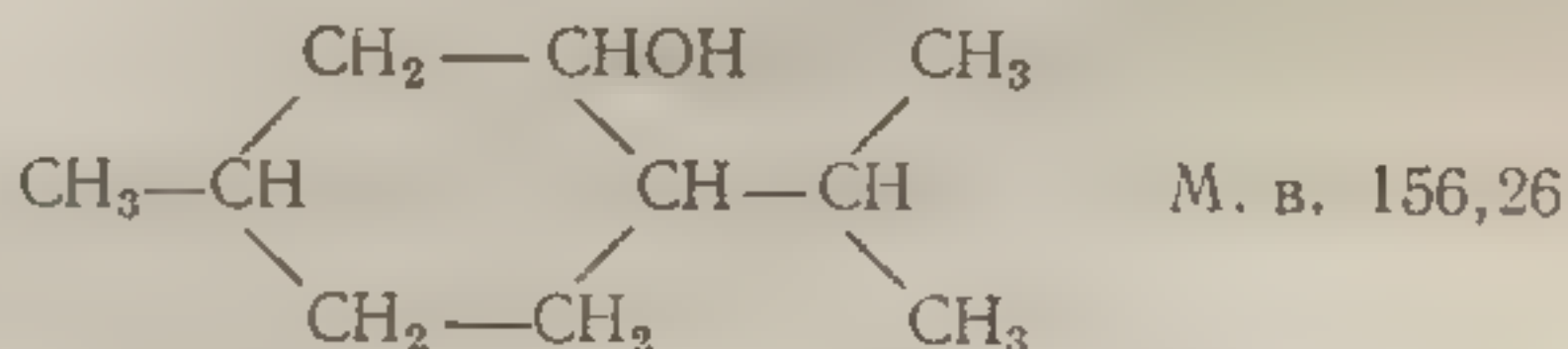
К водному раствору, содержащему 0,05—0,175 г бензинового спирта, приливают 10 мл насыщенного раствора перманганата калия и доводят объем раствора до 60 мл. Колбу закрывают и оставляют на 1 час при комнатной температуре, постоянно встряхивая. Избыток перманганата обесцвечивают 5 мл насыщенного на холоду раствора сульфита натрия и добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты. Количественно переносят смесь в делительную воронку, добавляют твердую поваренную соль и после ее растворения извлекают хлороформом, применяя один раз 50 мл и два раза по 25 мл. Экстракты соединяют и выпаривают. Остаток оставляют на ночь в эксикаторе, растворяют в разбавленном нейтральном спирте и титруют в нем бензойную кислоту 0,1 н. раствором едкого натра. 1 мл 0,1 н. NaOH соответствует 0,01089 г исходного бензинового спирта.

β-ФЕНИЛЭТИЛОВЫЙ СПИРТ $C_8H_{10}O$



Бесцветная жидкость приятного слабого запаха, принимающего со временем медовый оттенок; т. кип. 220° ; $d^{15}_4=1,0242$; $n^{20}_D=1,5321$; легко растворим во всех обычных растворителях, отчасти растворим в воде (1 : 60); дает с безводным хлористым кальцием твердое соединение. Фенилуретан, т. пл. 80° ; дифенилуретан, т. пл. $99\text{—}100^\circ$; кислый фталевый эфир, т. пл. $188\text{—}189^\circ$.

МЕНТОЛ $C_{10}H_{20}O$



l-Ментол кристаллизуется в виде бесцветных гексагональных игл или столбиков, имеет сильный мятный запах и охлаждающий вкус; т. пл. $42,3^\circ$; т. кип. 212° при 742 мм; $d^{20}_4=0,890$; $[\alpha]^{18}_D=49,86\text{—}49,1^\circ$ в 20-процентном спиртовом растворе. Ментол хорошо растворяется в спирте и хлороформе, плохо—в воде.

Ментилацетат $C_{10}H_{18}O\text{—}O\text{—}CO\text{—}CH_3$, жидкость с мятным запахом, т. кип. $227\text{—}228^\circ$; ментилбензоат, т. пл. $54,5^\circ$; диментилоксалат, т. пл. $67\text{—}68^\circ$; мономентилфталат, т. пл. 110° ; фенилуретан, т. пл. $111\text{—}112^\circ$; α-нафтилуретан, т. пл. 126° .

d,l-Ментол, т. пл. 34° ; т. кип. 216° ; $d^{15}_4=0,902$; $n^{20}_D=1,4615$; фенилуретан, т. пл. 104° .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Цветная реакция с ванилином или пипероналом. 1,0 г ментола растворяют в фарфоровой чашке в 1 мл концентрированной серной кислоты и приливают 1 мл свежеприготовленного раствора 1,0 г ванилина или пиперонала в 100 мл концентрированной серной кислоты [68]; перемешивают, вращая чашку, и разбавляют 1 мл воды или спирта; появляется фиолетовая окраска с розовым оттенком.

Водный или водно-спиртовой раствор ментола в количестве 1 мл обрабатывают 1 каплей 1-процентного раствора ванилина или пиперонала и 1 мл кон-

центрированной
вая фиолетово-
Эту реакцию

Для колич
рования.

Этиленгл
вкус; с водой
в спирте; т.
ленгликоля
Моноаце
дой; диацета
гликоля рас

О цвет
Откры
ют в пробир
обнаружив
чивается б
подогрева
раствор ед
капель фе
Не совсем
образовани
ция указы
и на прис
полученно
кислоту.

Испы
минут с
раствор
иод в н
Про
встряхив
окрашив
створим.

Про
следоват
раствора
вается в
фиолетов
вается в
Про
20 мг к
гревают
а в при

центрированной серной кислоты, затем перемешивают. Появляется устойчивая фиолетово-синяя окраска.

Эту реакцию дают также эвкалиптол и тимол.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для количественного определения ментола применяется метод ацетилирования.

МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ, ГЛИКОЛЬ $C_2H_6O_2$



Этиленгликоль—бесцветная маслянистая жидкость, имеющая сладкий вкус; с водой смешивается во всех отношениях, мало растворим в эфире, легко— в спирте; т. пл.— $11,2^\circ$; т. кип. $197,5^\circ$; $d^{20}=1,1131$. Физические свойства этиленгликоля приведены в табл. 9 и 10 (стр. 80).

Моноацетат гликоля $CH_2OH-CH_2OCOSCH_3$, т. кип. 182° , смешивается с водой; диацетат гликоля $C_2H_4(OCOSCH_3)_2$, т. кип. 186° . Одна часть диацетата гликоля растворяется в 7 частях воды.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

О цветных реакциях см. стр. 82.

Открытие в виде щавелевой кислоты [69]. 1 мл испытуемой пробы нагревают в пробирке с 0,5 мл 10-процентной азотной кислоты лишь до начала реакции, обнаруживаемой по появлению пузырьков газа и бурых паров. Реакция заканчивается без дальнейшего нагревания, и только под конец еще раз осторожно подогревают; затем дают охладиться и приливают по каплям 50-процентный раствор едкого натра до щелочной реакции, добавив предварительно несколько капель фенолфталеина, после чего—уксусную кислоту до кислой реакции. Не совсем прозрачные растворы фильтруют. Значительное помутнение или образование осадка после прибавления 50-процентного раствора хлорида кальция указывает на присутствие в растворе щавелевой кислоты, а таким образом и на присутствие в пробе этиленгликоля или его производных. В фильтрате, полученном после отделения оксалата кальция, можно обнаружить муравьиную кислоту. Глицерин этой реакции не дает.

Испытание с иодом [70]. 1 мл пробы встряхивают в течение нескольких минут с небольшим количеством иода, который растворяется в гликоле, причем раствор окрашивается в красно-коричневый цвет. Глицерин растворяет иод в ничтожных количествах, окрашиваясь в слабый желтый цвет.

Проба с генциановым фиолетовым [70]. 1 мл испытуемого вещества встряхивают с небольшим количеством генцианового фиолетового; гликоль окрашивается в синий цвет; в глицерине этот краситель совершенно нерастворим.

Проба с ванилином и серной кислотой [70]. К 1 мл пробы прибавляют последовательно 2 мл спирта, при встряхивании 1 мл 10-процентного спиртового раствора ванилина и 1 мл концентрированной серной кислоты. Гликоль окрашивается в желто-зеленый цвет, переходящий примерно через час в красно-фиолетовый. Глицерин остается бесцветным или в крайнем случае окрашивается в светлофиолетовый цвет.

Проба с кодеином [70]. К 2 каплям испытуемого вещества прибавляют около 20 мг кодеина и 4 капли концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают; в присутствии гликоля смесь окрашивается в красно-фиолетовый, а в присутствии глицерина—в интенсивный коричневый цвет.

Открытие гликоля в водных растворах, а также ■ присутствии глицерина см. [71]. Определение гликоля в 1,2-пропиленгликоле окислением иодной кислотой с последующим полярографическим измерением см. [72]. Открытие гликоля в табачном дыме при помощи реакции с β -нафтолом см. [73].

Диэтиленгликоль, дигликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, бесцветная маслянистая жидкость, легко растворимая в воде; т. кип. $241-250^\circ$; $d^{20}=1,1157-1,1165$. См. также стр. 80.

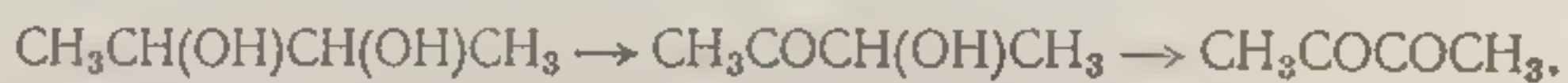
2,3-БУТИЛЕНГЛИКОЛЬ, β,γ -ДИОКСИБУТАН $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$



Бутиленгликоль—жидкость; т. кип. $183-184^\circ$; $d=1,048$; смешивается с водой, спиртом, эфиром и хлороформом во всех отношениях, нерастворим в бензине и бензоле.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2,3-БУТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Способ 1. Для определения 2,3-бутиленгликоля в вине предложен способ [74], основанный на окислении этого соединения бромом частью в диацетил, частью в ацетилметилкарбинол.



Полное окисление до ацетила достигается действием хлорида железа (III) с одновременной отгонкой продукта окисления. Диацетил, собранный в приемнике, превращают в диметилглиоксим, действуя гидроксиламином, ■ осаждают ■ виде диметилглиоксима никеля.

Ход определения. 25 мл вина выпаривают на водяной бане до объема 5—6 мл. Остаток смывают в колбу емкостью 50 мл и обрабатывают 4 г кристаллической соды. По охлаждении во льду вливают 0,5 мл брома и оставляют на 30 мин. при комнатной температуре, по временам перемешивая. Затем переносят ■ колбу емкостью 300 мл и точно нейтрализуют разбавленной соляной кислотой, контролируя капельной пробой на лакмусовую бумажку. Не вошедший в реакцию бром связывают концентрированным раствором тиосульфата. Прибавляют 50 мл 30-процентного раствора хлорида железа (III) и несколько кусочков пемзы. Колбу тотчас же соединяют с насадкой и прибором для перегонки, подобным прибору для определения числа Поленске (см. стр. 223). Конец трубки холодильника погружен в раствор, содержащий на каждые 100 мг ожидаемого диацетила 2 мл 20-процентного раствора солянокислого гидроксиламина, 3 мл 20-процентного раствора ацетата натрия и 1 мл 10-процентного раствора хлорида никеля (II). Когда, примерно через 45 мин., будут отогнаны $\frac{2}{3}$ первоначального объема, колбочку с дестиллятом закрывают пробкой и ставят на 1 час на водяную баню при 80° . По охлаждении фильтруют через трубку Аллина, промывают осадок горячей водой, высушивают и взвешивают. Вес диацетила равен весу осадка, умноженному на 0,596.

Способ 2. Другой способ [75] заключается в том, что 2,3-бутиленгликоль окисляют иодной кислотой, причем образуются 2 моля уксусного альдегида; последний отгоняют и улавливают в растворе точно измеренного количества солянокислого гидроксиламина. Раствор нейтрализуют и неизрасходованный после реакции с ацетальдегидом гидроксилламин обрабатывают ацетоном. Выделяющаяся при этом соляная кислота является мерой неизрасходованного солянокислого гидроксиламина; ее титруют 0,1 н. раствором щелочи и вычисляют количество 2,3-бутиленгликоля.

Определение 2,3-бутиленгликоля в ферментативных жидкостях. 20—50 мл продукта брожения, в зависимости от ожидаемого содержания гликоля, загружают в колбу Кьельдаля емкостью 500 мл и, добавив 40 г твердого карбоната

натрия для связ-
бутиленгликоля в
держивая объем х
500 мл дести.
ным холодильник
0,3-процентного
глотительной к
нокислого гидро
до кипения и зат
2 пузырьков в с
щелочи по метр
образующуюся
2,3-бутиленгли

где x —объем
в колонку, y —
 F —объем исхо
при определе
Бутиловь
уксусный ал
незначительн
тон приходи
ляется до ук
но [76] и вы
альдегида.

Гликоль

Гликоль

Дигликоль

1,2-Пропил

гликоль

1,2-Бутилен

гликоль

2,3-Бутилен

гликоль

1,3-Бутилен

гликоль

В да

верены к

образны

количес

различн

натрия для связывания молочной кислоты и понижения растворимости бутиленгликоля в воде, отгоняют в течение 1,25 часа около 1 л дестиллята, поддерживая объем жидкости в колбе равным 20—30 мл.

500 мл дестиллята обрабатывают в 1-литровой конической колбе с обратным холодильником 10—15 мл концентрированной серной кислоты и 100—150 мл 0,3-процентного раствора иодата калия. Обратный холодильник соединен с поглотительной колонкой, наполненной известным количеством раствора солянокислого гидроксиламина. Содержимое колбы доводят в течение 0,5 часа до кипения и затем кипятят еще в течение 2 час., пропуская воздух со скоростью 2 пузырьков в секунду. Содержимое колонки нейтрализуют 0,1 н. раствором щелочи по метиловому оранжевому, приливают в избытке ацетон и титруют образующуюся соляную кислоту 0,1 н. раствором щелочи. Содержание 2,3-бутиленгликоля в граммах на литр равно

$$\frac{(x-y) \cdot 4,506}{F \cdot D}$$

где x —объем 1,0 н. раствора солянокислого гидроксиламина, добавленного в колонку, y —миллилитры того же 0,1 н. раствора, найденные титрованием, F —объем исходного вещества в литрах, D —часть дестиллята, использованная при определении.

Бутиловый и этиловый спирты и глицерин не мешают определению, уксусный альдегид присутствует в ферментативных жидкостях в настолько незначительных количествах, что его присутствием можно пренебречь. Ацетон приходится предварительно отгонять. Ацетилметилкарбинол также окисляется до уксусного альдегида; в случае необходимости его определяют отдельно [76] и вычитают найденное количество из общего содержания уксусного альдегида. Свойства важнейших гликолей приведены в табл. 9.

Таблица 9

Свойства важнейших гликолей [77]

Гликоль	Внешний вид	Плотность	Т. кип., °C	Растворимость в воде и спирте
Гликоль	Прозрачная жидкость	1,12 (20°)	198	Растворяется легко, дает прозрачные растворы
Дигликоль	Бесцветная жидкость	1,1157—1,1165 (20°)	241—250	В воде слегка опалесцирует
1,2-Пропиленгликоль	Вязкая жидкость	1,034 (20°)	188	Растворяется легко, прозрачный раствор
1,2-Бутиленгликоль	То же	1,006	192	—
2,3-Бутиленгликоль	» »	1,048	184	—
1,3-Бутиленгликоль	» »	1,026	204	—

В дальнейшем методы открытия гликолей, их эфиров и глицерина были проверены и даны условия определения этих соединений в жидких и твердых пастообразных препаратах—косметических и лекарственных [78]. При достаточном количестве исследуемых материалов идентификация может быть достигнута различными, главным образом физическими методами.

Свойства гликолей, гликолевых простых эфиров и глицерина

Таблица 10

Наименование гликоля	Внешний вид, запах, вкус	Плотность при 15°	Т. кип., °С	Показатель преломления при 20°	Растворимость в			
					эфире	петролейном эфире	бензоле	хлороформе
Метилгликоль $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	Прозрачный, бесцветный, легкоподвижный, с эфирным запахом и своеобразным вкусом	0,9698	116—118	1,4030	+	—	+	+
Этилгликоль $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	Прозрачный, бесцветный, легкоподвижный, с прогорклым запахом, вкус, как у предыдущего	0,9365	126—128	1,4068	+	+	+	+
Бутилгликоль $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$	Прозрачный, бесцветный, легкоподвижный, с несколько едким запахом и весьма жгучим вкусом	0,9108	168	1,4190	+	+	+	+
Этиленгликоль $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Прозрачный, бесцветный, без запаха, вязкий, с очень сладким вкусом	1,1180	192—193	1,4300	Слегка растворим	—	—	—
1,3-Бутиленгликоль $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	Прозрачный, бесцветный, слегка вязкий, со сладким вкусом	1,0100	202—204	1,4385		—	—	+
1,4-Бутиленгликоль $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	Прозрачный, бесцветный, без запаха, вязкий, со сладким вкусом и иодоформным запахом	1,0226	222—224	1,4435	—	—	—	+
1,2-Пропиленгликоль $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$	Прозрачный, бесцветный, без запаха, слегка вязкий со сладким вкусом	1,0395	182—184	1,4325	—	—	—	+
Триэтиленгликоль, тригликоль $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	Прозрачный, бесцветный, без запаха, вязкий, слегка сладковатый	1,1256	270—274	1,4500	—	—	—	+
Диэтиленгликоль, дигликоль $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	Прозрачный, бесцветный, без запаха, вязкий, очень сладкий	1,1250	236—240	1,4450	—	—	—	+
Полиэтиленгликоль	Прозрачный, бесцветный, без запаха, со своеобразным вкусом, не сладкий	1,0024	170—172	1,4225	—	—	+	+
Глицерин $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$	Прозрачный, бесцветный, без запаха, вязкий, с сильно сладким вкусом	1,2300	280—282	1,4720	—	—	—	—

Идентично
для этилен-
глицерина
применены
определенные
микрометры
Свойств
в табл. 10

Глицерин
весьма глицерин
римую во
створимую
0° постепе
т. кип. 29
ноземельных
подобных
в табл. 1
Моно
диацетат
триацети
хорошо
тин расте
во всех
и спирте

Омк
водой д

Для
свежепр
и удале
станавл
содерж
закуси

Дигли
цигово
свойств

Целлю
кислот
сутстви

См
раствор
серной
вого р
синей-ф
жевой
красну
рокой-ф
фиолет

6 к. Ва

Идентификация бензоилированием по Шоттену—Бауману удается только для этиленгликоля, 1,4-бутиленгликоля и глицерина. В случае малых количеств вещества идентификация становится затруднительной; здесь могут быть применены такие методы, как определение показателя преломления, микроопределение температуры кипения и осаждение в виде *p*-нитрофенилгидразонов (микрометод открытия летучих карбонильных соединений по Грибелю—Вейсу).

Свойства гликолей, гликолевых простых эфиров и глицерина приведены в табл. 10.

Г Л И Ц Е Р И Н $C_3H_8O_3$

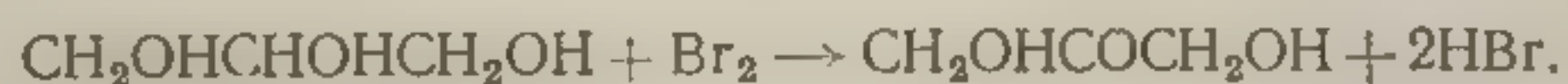
$CH_2OHCH_2OHCH_2OH$ М. в. 92,09

Глицерин представляет собой бесцветную, сиропообразную, прозрачную, весьма гигроскопичную, сладкую на вкус нейтральную жидкость, растворимую во всех отношениях в воде, спирте и в смеси эфира и спирта, но нерастворимую в эфире и хлороформе. Безводный глицерин при охлаждении ниже 0° постепенно застывает, образуя ромбические пластинки, плавящиеся при 17° ; т. кип. 290° ; $d^{20}_D=1,2604$. Глицерин растворяет гидроокиси щелочных и щелочноземельных металлов и окиси многих металлов с образованием соединений, подобных алкоголятам. Свойства глицерина и других гликолей приведены также в табл. 10.

Моноацетат глицерина, моноацетин; т. кип. 131° при 3 мм; $d^{25}_D=1,2057$; диацетат глицерина, диацетин; т. кип. 260° ; $d^{15}_D=1,1780$; триацетат глицерина, триацетин; т. кип. 258° ; $d^{17}_D=1,1607$. Все они представляют собой жидкости, хорошо растворимые, за исключением триацетина, в воде и спирте. Триацетин растворяется в воде в отношении 6 : 100 (по весу), со спиртом смешивается во всех отношениях. Все перечисленные в таблице гликоли растворимы в воде и спирте и не восстанавливают раствора Фелинга.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Открытие по Дениже [79] основано на окислении глицерина бромной водой до диоксиацетона:



Для открытия глицерина пробу весом не более 0,1 г нагревают с 10 мл свежеприготовленной бромной воды (0,3 мл брома в 100 мл воды) в течение 20 мин. и удаляют затем остаток брома кипячением. Полученный диоксиацетон восстанавливает реактив Несслера, раствор Фелинга, а также раствор Фелинга, содержащий ферроцианид, с образованием соответствующего осадка ртути, закиси меди и ферроцианида меди (I).

Диоксиацетон дает с кодеином, тимолом, резорцином, β -нафтолом, салициловой кислотой, галловой кислотой и гваяколом характерные окраски со свойственными им спектрами поглощения. О реакции с кодеином см. [80].

Цветные реакции. Цветные реакции с гваяколом, салициловой и галловой кислотами бывают особенно отчетливыми, если испытание производится в присутствии бромида калия.

Смесь 0,1 мл 4-процентного раствора бромида калия, 0,4 мл водного раствора диоксиацетона с содержанием не свыше 1% и 2 мл концентрированной серной кислоты нагревают при встряхивании с 0,1 мл 5-процентного спиртового раствора гваякола на водяной бане в течение 2 мин. Раствор приобретает сине-фиолетовую окраску, дающую интенсивную полосу поглощения в оранжевой части спектра. Салициловая кислота при такой же обработке дает розово-красную окраску с сильной полосой поглощения в желтой части спектра и широкой — в синей. Галловая кислота ведет себя подобно гваяколу, однако фиолетовая окраска менее интенсивна.

Окрашивание пламени [81, 82]. Кусочек буры, смоченный жидкостью, содержащей глицерин, при внесении в пламя на ушке платиновой проволоки дает характерную для бора окраску пламени в зеленый цвет.

Окисление глицерина до глицерозы. Фишер и Тафель [83] рекомендуют для окисления глицерина до глицерозы применять бром в растворе соды, Нейберг и Мандель [84]—1 н. раствор гипохлорита натрия. Присутствие глицерозы доказывается реакциями, основанными на ее редуцирующих свойствах или реакцией Молиша.

Метод Нейберга и Манделя. 2—3 мл 0,1—1,0-процентного раствора глицерина кипятят с тремя каплями 1,0 н. раствора гипохлорита натрия, затем приливают вторично 3 капли этого раствора и снова кипятят. В горячий раствор добавляют 3 капли соляной кислоты (уд. вес 1,124), кипятят в течение 0,5—1,0 мин. и прибавляют к бесцветному раствору равный объем дымящей соляной кислоты и на кончике ножа—орцин. При дальнейшем кипячении раствор окрашивается в фиолетовый или зелено-синий цвет. Окраску извлекают амилловым спиртом и производят с этим экстрактом, окрашенным в сине-зеленый до сине-фиолетового цвета, спектроскопическое исследование. Связанный глицерин, например в виде глицерофосфата кальция, требует такой же обработки.

Микрометод [85]. Глицерин в количестве, помещающемся на ушке платиновой проволоки, обрабатывают в пробирке для центрифугирования пятикратным количеством раствора соды и 2—3-кратным по отношению к глицерину количеством брома. Хорошо перемешивают и по окончании реакции (10 мин.) разлагают избыток брома двуокисью серы. Прибавляют несколько капель щелочи и раствор Фелинга; в присутствии глицерина восстановление происходит уже на холоду; иногда закись меди удается отделить в узкой части пробирки центрифугированием и затем исследовать под микроскопом. Такую же реакцию и в тех же условиях дают этиленгликоль и *d*-маннит. Пределы чувствительности для глицерина 10—20 γ , для этиленгликоля 800 γ , для *d*-маннита 90 γ .

Если желательно в дальнейшем доказать образование глицерозы при помощи цветных реакций с α - или β -нафтолом или салициловой кислотой, то окисление проводят следующим образом: капельку испытуемого вещества разбавляют 2 мл воды и обрабатывают примерно таким же количеством насыщенного на холоду раствора соды; прибавляют бром и оставляют на 10 мин. в покое до исчезновения желтой окраски; затем обрабатывают двуокисью серы, причем выделяется угольная кислота. Прибавляют еще следы сернистой кислоты и нагревают на микрогорелке. Для проведения цветной реакции жидкость возможно полно при помощи капиллярной пипетки переносят в пробирку с внутренним диаметром 2—3 мм и длиной 40 мм. Приливают 1—2 капли спиртового раствора реактива и подслаивают концентрированной серной кислотой. Эти реактивы дают окраски также и с продуктами окисления некоторых других многоатомных спиртов. С глицерином α -нафтол дает кольцо чистого фиолетового цвета (предел чувствительности 20 γ); с этиленгликолем, присутствующим в количестве не менее 20 мг,—красивую фиолетовую и при меньших количествах—слаборозовую окраску; с *d*-маннитом—сине-фиолетовую окраску (предел чувствительности 10 γ). β -Нафтол в присутствии глицерина дает окраску чистого изумрудно-зеленого цвета (чувствительность 60 γ), в присутствии этиленгликоля дает кольцо, окрашенное в нижней части в слабый зелено-красный цвет, и окраску ясно розовую, тона цветов персика, переходящую в фиолетово-красную при количествах этиленгликоля меньше 1 мг в верхней части раствора (чувствительность 300 γ). *d*-Маннит на холоду образует фиолетово-красное кольцо, которое при нагревании превращается, переходя через желто-красный, в темный непрозрачный коричневый слой; предел чувствительности 30 γ . Салициловая кислота дает с глицерином красно-фиолетовую

окраску, с *d*-
характерную
Этиленгликоль
чувствительное

Открытие
пробы, наполн
вороночкой, и
бирки, нагрев
также для это
охлаждения в
серную кислот
и нагревают п
ствии глицери
5 γ . Метод ве
открытие гли
окраску, но бе
вого спирта, и

Открытие
Глицерин при
с нитропрусс
в синий цвет

Одну кап
пробирке с б
полоску филь
ным раствором
ридина. При
тровальная
при действи
раствором ф
красный цве

Реакция
химического
личества гл

Особенно
ние получен
[87]. Послед
ной реакции
действии фл
акролеин,
кислотой.

Реакции
трированной
шивающийся
удаляют, обр
разрушает ре
нерастворимо
необходимо

Ход о
ния глицери
водяной бане
товых винах
с 2 г 40-проц
с последующ
например зуб
из извести.

окраску, с *d*-маннитом—красноватую, переходящую при нагревании в нехарактерную темную красно-коричневую (предел чувствительности 10γ). Этиленгликоль дает такую же, как глицерин, но менее интенсивную окраску, чувствительность реакции ниже, предел 300γ.

Открытие по Эггиве [86]. В пробирку вливают 2 капли водного раствора пробы, наполняют пробирку парами брома и, закрыв, например, запаянной вороночкой, нагревают в течение 10 мин. до 85—90°. Затем из открытой пробирки, нагревая ее до той же температуры, удаляют избыток брома. Можно также для этой цели добавить кристаллик сульфата натрия. При хорошем охлаждении вливают в реакционную смесь по каплям концентрированную серную кислоту, всего около 2—3 мл, добавляют *m*-оксибензойную кислоту и нагревают при перемешивании до 65—70° в течение 10—15 мин. В присутствии глицерина появляется зеленая флуоресценция. Предел чувствительности 5γ. Метод весьма специфичен; присутствие гликоля и глюкозы не мешает открытию глицерина. Гликоль дает зеленую с переходами до сине-зеленой окраску, но без флуоресценции. Эта реакция пригодна и для открытия аллилового спирта, который ведет себя подобно глицерину.

Открытие глицерина в виде акролеина или эпигидринового альдегида. Глицерин при нагревании с бисульфатом калия образует акролеин, который с нитропруссидом натрия в присутствии следов пиперидина окрашивается в синий цвет.

Одну каплю пробы, содержащей глицерин, смешивают в тугоплавкой пробирке с бисульфатом калия и на открытый конец пробирки помещают полоску фильтровальной бумаги, смоченной свежеприготовленным 1-процентным раствором нитропрусида натрия, к которому добавлена одна капля пиперидина. При нагревании смеси, если в ней присутствует глицерин, фильтровальная бумага окрашивается в синий цвет, изменяющийся в розовый при действии раствора едкого натра. Фильтровальная бумажка, смоченная раствором фуксиносернистой кислоты, окрашивается в этих условиях в красный цвет.

Реакция с нитропруссидом натрия может быть использована и для микрохимического открытия глицерина, так как окраска вполне отчетлива при количествах глицерина порядка 0,1 мг.

Особенно чувствительной реакцией открытия глицерина считается окисление полученного акролеина перекисью водорода до эпигидринового альдегида [87]. Последний можно обнаружить при помощи исключительно чувствительной реакции, связанной с появлением характерной красной окраски при действии флороглюцина и соляной кислоты. Чтобы превратить глицерин в акролеин, рекомендуется нагревать его с концентрированной фосфорной кислотой.

Реакции мешает присутствие углеводов, которые при действии концентрированной фосфорной кислоты образуют оксиметилфурфурол, также окрашивающийся флороглюцином и соляной кислотой в красный цвет. Углеводы удаляют, обрабатывая испытуемый раствор гидратом окиси кальция, который разрушает редуцирующие сахара, а с крахмалом дает кальциевое соединение, нерастворимое при последующем извлечении смесью спирта и эфира. Сахарозу необходимо предварительно инвертировать.

Ход определения. Пробу в количестве, зависящем от содержания глицерина, помещают в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. При открытии глицерина в вине применяют 0,5—2 мл, в фруктовых винах 2—5 мл, в винном уксусе 5—10 мл пробы. Остаток смешивают с 2 г 40-процентной гашеной извести и снова выпаривают досуха. Выпаривание с последующим увлажнением водой повторяют два раза. Твердые вещества, например зубные пасты или жиры, обрабатываются непосредственно кашицей из извести.

Сухой остаток тщательно растирают стеклянной палочкой в порошок; при этом весьма полезно прибавить несколько капель абсолютного спирта, пропитывающего насквозь пористую массу. Экстрагируют три раза по 3—4 мл абсолютного спирта и выпаривают вытяжку досуха. Незначительный остаток извлекают 3 мл смеси из равных частей абсолютного спирта и абсолютного эфира, фильтруют и промывают фильтр 3 мл той же смеси.

Чтобы избежать потерь, фильтрат выпаривают в перегонном приборе из стойкого стекла, схематично изображенном на рис. 9, наливая столько жидкости, чтобы нижняя часть А была наполнена не больше чем наполовину. К остатку в колбочке прибавляют немного порошка пемзы и 15 капель расплавленной кристаллической фосфорной кислоты, нагревают, опаливая маленьким пламенем (каучуковую пробку В защищают станиолем); перегон, охлаждающийся в холодильнике, собирают в маленькую пробирку (длина 100 мм, диаметр 13 мм). Почти всегда в начале нагревания происходит вспенивание, несколько затрудняющее перегонку; перегонку ведут до прекращения кипения.

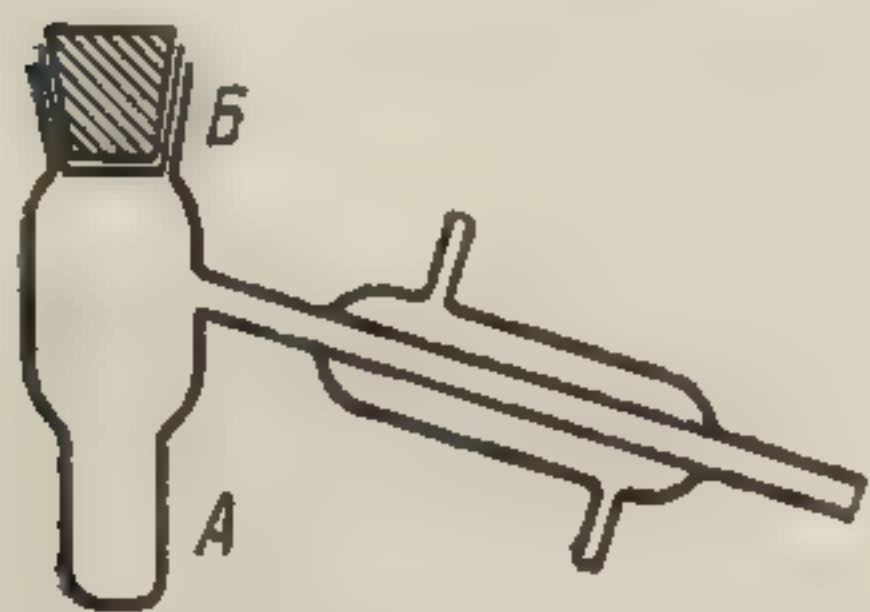


Рис. 9.

Дистиллят в объеме нескольких капель обрабатывают 1 каплей 3-процентного раствора перекиси водорода и тотчас же 1 мл соляной кислоты, охлаждают в токе воды и сильно встряхивают в течение 1 мин. Избыток перекиси водорода разлагают, добавив 1 каплю 10-процентного раствора иодида калия, и тотчас же связывают выделяющийся иод избытком 10-процентного раствора тиосульфата.

Подготовленный таким образом раствор обрабатывают с 0,5 мл 0,15-процентного раствора флороглюцина и перемешивают. В присутствии эпигидринового альдегида в зависимости от его количеств появляется окраска от красной до фиолетовой. Наблюдение ведут в течение 30 мин. За это время реакционная смесь начинает желтеть. Небольшое разбавление водой, причем одновременно растворяется выпадающий иногда хлорид натрия, позволяет устранить желтую окраску и получить чистый красный цвет.

Глицерин после окисления перманганатом калия дает с фуксиносернистой кислотой такую же окраску, как и метиловый спирт [88]; предел чувствительности 40 мг. Уксусная, молочная, лимонная и винная кислоты не мешают реакции, но метиловый спирт, разумеется, должен быть предварительно полностью выпарен. При нагревании глицерина со щавелевой кислотой образуется моноэфир, который в спиртовом щелочном растворе дает с солянокислым гидроксиламином формилгидроксамовую кислоту. Последнюю можно обнаружить по фиолетовой окраске при действии хлорида железа (III). Эта реакция весьма чувствительна и может быть использована при микроопределениях глицерина [89].

Метод Крёллера [90]. Разработан метод открытия глицерина и гликоля в пищевых продуктах, косметических и фармацевтических препаратах с использованием следующих двух реакций:

Если водный раствор глицерина обработать свежеприготовленным примерно 5-процентным раствором пирогаллола и концентрированной серной кислоте и слегка нагреть, то смесь окрашивается в интенсивный темновинный цвет; гликоли дают только слабую желтую окраску.

Если водный раствор глицерина обработать каплей разбавленной серной кислоты и окислить 3-процентным раствором перманганата калия при комнатной температуре, то раствор, отфильтрованный от перекиси марганца, после добавления 5-процентного раствора сульфата меди остается прозрачным, и то время как в случае гликолей (триметиленгликоля, этиленгликоля, пропиленгликоля и товарного гликоля) в тех же условиях образуется светлый серо-голубой осадок.

Ацетиловый
и ацетатом натр
уксусного анги
нейтрализуют
избытком 1,0 н
слотой.

Все реакти
на чистоту. Укс
ном опыте поч

Ацетат натр
быстро измельч
должны быть с

Ход о п

емкостью около

вносят пипетки

около 3 г безво

колбу с обратн

9—10 мм и д

поддерживая

дых солей. З

примерно при

жащей углек

до полного ра

ствия в сыро

ся). Колбу с

ждения обь

содержимое

лотой и водой

не содержащ

твором щело

должна быть

колбы непре

направление

титрования,

окраски в

Стенки

ют, прилива

ления кажд

Тогда из б

(около 50 мл

трубкой с

охлаждают

оттенка, кот

котора хотя

нее пользова

Содержа

по расходу

1 мл 1,0 н.

В контр

Окислен

пригодны д

никаких при

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИЦЕРИНА

Ацетиновый метод. Глицерин при нагревании с уксусным ангидридом и ацетатом натрия превращают в эфир уксусной кислоты—ацетин. Избыток уксусного ангидрида разлагают водой и остаток уксусной кислоты точно нейтрализуют 0,5 н. раствором щелочи. Затем омыляют эфир глицерина избытком 1,0 н. раствора щелочи и оттитровывают избыток последней кислотой.

Все реактивы, применяемые для определения, должны быть проверены на чистоту. Уксусный ангидрид должен быть свежеперегнанным и в контрольном опыте почти не должен окрашиваться.

Ацетат натрия расплавляют в никелевой чашке, не давая ему обугливаться, быстро измельчают после охлаждения и хранят в эксикаторе. Растворы щелочи должны быть свободны от углекислоты.

Ход определения. В хорошо высушенную круглодонную колбу емкостью около 120 мл с узким горлом, к которому пришлифован холодильник, вносят пипеткой точно взвешенные 1,25—1,5 г глицерина. Затем добавляют около 3 г безводного ацетата натрия и 7,5 мл уксусного ангидрида и соединяют колбу с обратным холодильником. Трубка холодильника должна иметь диаметр 9—10 мм и длину, не превышающую 50 см. Реакционную смесь нагревают, поддерживая в ней легкое кипение и не допуская отложения на стенках твердых солей. Затем колбу слегка охлаждают и, не отъединяя холодильника, примерно при температуре 80° вливают 50 мл дистиллированной воды, не содержащей углекислоты. Колбу можно несколько подогреть, но не выше чем до 80°, до полного растворения содержимого (черные хлопья, зависящие от присутствия в сыром глицерине органических примесей, во внимание не принимаются). Колбу охлаждают, не отнимая холодильника, и после полного охлаждения обмывают холодильник водой, снимают его и обмывают шлиф колбы; содержимое колбы фильтруют через фильтр, предварительно промытый кислотой и водой, в колбу из стойкого стекла емкостью 1 л, также промытую водой, не содержащей углекислоты. Добавив фенолфталеин, фильтрат титруют раствором щелочи, до появления слабой желто-розовой окраски. Нейтрализация должна быть выполнена особенно тщательно. Во время титрования содержимое колбы непрерывно перемешивают вращением, время от времени изменяя его направление; раствор щелочи приливают по стенке до приближения конца титрования, что можно обнаружить по более медленному исчезновению красной окраски в местах прибавления щелочи.

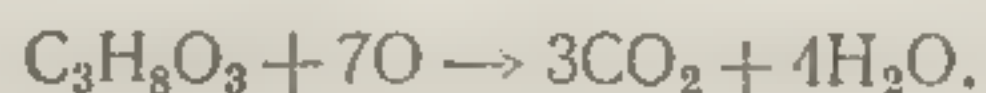
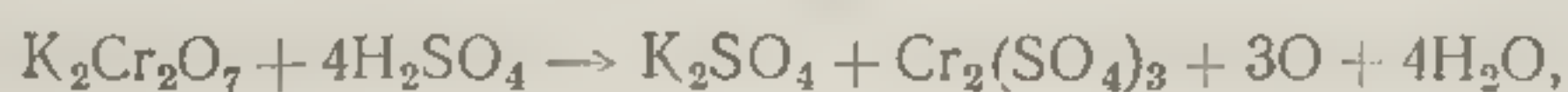
Стенки колбы обмывают водой, не содержащей углекислоты, и далее титруют, приливая раствор щелочи по каплям и перемешивая раствор после прибавления каждой капли, пока не будет достигнут требуемый оттенок раствора. Тогда из бюретки добавляют измеренный избыток 1,0 н. раствора щелочи (около 50 мл) и кипятят смесь в течение 15 мин., соединив колбу со стеклянной трубкой с целью конденсации паров. Реакционную смесь возможно быстро охлаждают и титруют избыток щелочи 1,0 н. раствором кислоты до того же оттенка, который был выбран при нейтрализации. Повторное добавление индикатора хотя и усиливает окраску, но мало помогает, и при титровании правильнее пользоваться первым замеченным переходом.

Содержание глицерина, а также всех ацетилируемых примесей вычисляют по расходу 1,0 н. раствора, внося поправку, найденную в контрольном опыте. 1 мл 1,0 н. раствора соответствует 0,03069 г глицерина.

В контрольном опыте перед нейтрализацией следует позаботиться о полном гидролизе уксусного ангидрида, дав смеси постоять некоторое время.

Окисление. Методы определения глицерина, основанные на окислении, пригодны для анализа таких смесей, которые не содержат кроме глицерина никаких примесей, способных окисляться. Если в смеси присутствуют подобные

примеси, то их приходится предварительно удалять, например хлориды и вещества альдегидного характера карбонатом серебра, а часто встречающиеся в смесях с глицерином жирные кислоты—ацетатом свинца, причем пробу полезно предварительно нейтрализовать. Избыток свинца перед окислением удаляют серной кислотой. Глицерин окисляют смесью бихромата калия и серной кислоты до углекислоты и воды согласно следующему уравнению:



Необходимые растворы. 1) Раствор бихромата калия. 75 г химически чистого высушенного при 110—120° бихромата калия и 150 мл концентрированной серной кислоты разбавляют водой до 1 л. Раствор бихромата приливают к пробе пипеткой, поэтому следует озаботиться об одинаковом стекании как при основном определении, так и при контрольном опыте; объем приливаемого раствора можно также отмеривать и при помощи мерной колбы, имеющей достаточно узкое горло емкостью 25 мл, обмывая ее затем тщательно серной кислотой (уд. вес 1,23). 2) Карбонат серебра. 140 мл 0,4-процентного раствора нитрата серебра осаждают 5 мл 1,0 н. раствора соды и промывают осадок два—три раза водой. 3) Основной ацетат свинца. 10-процентный раствор чистого ацетата свинца кипятят в течение часа с избытком свинцового глета, добавляя все время воду и сохраняя объем постоянным. Осадок, появляющийся в дальнейшем, оставляют без внимания. Реактив хранят без доступа углекислоты. 4) Серная кислота, разбавленная (уд. вес 1,23); 315 г концентрированной серной кислоты смешивают с 685 г воды.

Ход определения. Пробу глицерина (около 2 г или соответственное количество глицериновых вод) слегка разбавляют и нейтрализуют в зависимости от реакции или разбавленной уксусной кислотой, или раствором щелочи и добавляют к ней в мерной колбе емкостью около 250 мл свежеприготовленную взвесь карбоната серебра. Оставляют на 15 мин. и обрабатывают по каплям раствором основного ацетата свинца до тех пор, пока прибавление новой капли не перестанет вызывать появление осадка; смесь разбавляют затем до 250 мл. Чтобы компенсировать объем осадка, на каждые 10 мл прибавленного раствора ацетата свинца добавляют по 0,15 мл воды. Фильтруют через сухой фильтр, отбрасывая первые 10 мл, и пробуют стекающий далее фильтрат, не дает ли он осадка при добавлении ацетата свинца. При отрицательной пробе 25 мл прозрачного раствора переносят пипеткой в коническую колбу емкостью 300 мл, предварительно промытую хромовой смесью, и осаждают избыток свинца несколькими каплями разбавленной серной кислоты. К содержанию колбы приливают 25 мл раствора бихромата (см. выше) и 50 мл серной кислоты, закрывают горло колбы воронкой или часовым стеклом и нагревают в течение 2 час. на кипящей водяной бане.

Окисленную смесь переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, охлаждают и разбавляют водой до метки. В стакан вливают 20 мл 10-процентного раствора иодида калия, 20 мл 20-процентной соляной кислоты и пипеткой 50 мл раствора окисленной смеси, разбавляют равным объемом воды и титруют, как обычно, 0,1 н. раствором тиосульфата.

Точно в таких же условиях проводят контрольный опыт для установки титра раствора бихромата калия, производя все измерения при тех же температурах, как и при определении.

Расчет. Следует обратить внимание, что для титрования применяется лишь 0,01 части первоначальной навески.

e—навеска в граммах;

a—миллилитры 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного в контрольном опыте;

где *a*—миллилитры деления.

Предложено т бихромата, но н в глицерине сод дает слишком н найденных велич метилглицоля.

Вместо бих сутствии серной ным, дает хоро для концентрир ного удаления, примесей.

Окисление рин в стехиоме вычислить по

Ход о кой помещают 100-процентно щелочи в пр вливают 10 иодида кали 10 мл 10-про 0,02 н. растр контрольный

где *a*—милл трольный оп ного при оп

Об окис Восста

водородно и поглощан

серебра в к алкоксигру

прибор, од трегер [94]

Нодист в смеси укс

иодноватая церина соо

зован для

Окисле веществ из

ванию кар подкислен

кислоты и Избыток

растворе

b —миллилитры 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного при определении.

$$\% \text{ глицерина} = \frac{6,578 (a - b)}{e}.$$

Предложено также [91] определять не только количество восстановленного бихромата, но и количество образующейся при окислении углекислоты. Если в глицерине содержится триметиленгликоль $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$, то ацетиновый метод дает слишком низкие результаты, а окисление бихроматом—повышенные. Из найденных величин удастся вычислить содержание как глицерина, так и триметиленгликоля.

Вместо бихромата для окисления можно применять иодат калия в присутствии серной кислоты [92]. Этот метод, согласно опубликованным данным, дает хорошо совпадающие результаты как для разбавленных, так и для концентрированных растворов глицерина, но при условии предварительного удаления, как и в бихроматном методе, всех способных к окислению примесей.

Окисление бромом. Бром в очень разбавленных растворах окисляет глицерин в стехиометрических отношениях, и поэтому содержание глицерина удастся вычислить по расходу брома.

Ход определения. В коническую колбу с пришлифованной пробкой помещают навеску раствора глицерина, соответствующую 0,002—0,004 г 100-процентного глицерина. Кислые растворы нейтрализуют 0,1 н. раствором щелочи в присутствии одной капли раствора метилового оранжевого. Затем вливают 10 мл 0,1-процентной бромной воды, смазывают пробку раствором иодида калия и оставляют реакционную смесь в покое на 15 мин. Вливают 10 мл 10-процентного раствора иодида калия, 50—100 мл воды и титруют иод 0,02 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала. Одновременно ставят контрольный опыт.

$$\% \text{ глицерина} = \frac{(a - b) \cdot 9,21 \cdot 100}{e},$$

где a —миллилитры 0,02 н. раствора тиосульфата, израсходованного на контрольный опыт, b —миллилитры 0,02 н. раствора тиосульфата, израсходованного при определении, e —навеска в миллиграммах.

Об окислении глицерина солями иодной кислоты см. стр. 326.

Восстановление иодистым водородом [93]. Глицерин под действием иодистой водородной кислоты превращают в иодистый изопропил; последний отгоняют и поглощают спиртовым раствором нитрата серебра, причем образуется иодид серебра в количестве, эквивалентном имеющемуся глицерину (см. Определение алкоксигрупп, стр. 118). Для определения глицерина предложен специальный прибор, однако можно пользоваться и обычным прибором Цейзея. Флашентрегер [94] разработал микромодификацию этого метода.

Иодистый изопропил можно также улавливать по Фибоку и Шваппаху в смеси уксусной кислоты и ацетата натрия, содержащей бром. Образующаяся иодноватая кислота определяется далее иодометрически. Одному молю глицерина соответствуют 6 атомов брома. Метод с успехом может быть использован для микроопределений [95].

Окисление перманганатом [96]. Окисление глицерина и подобных ему веществ избытком раствора перманганата в щелочной среде приводит к образованию карбоната, воды и переменных количеств щавелевой кислоты. После подкисления перманганат далее окисляет щавелевую кислоту до угольной кислоты и воды. Глицерин окисляется в известных условиях количественно. Избыток неизрасходованного перманганата определяют в подкисленном растворе титрованием щавелевой кислотой.

Необходимые растворы. 1) 0,1 М раствор перманганата калия. 15,8 г перманганата калия растворяют в литре воды. Раствор нагревают в течение часа на водяной бане и фильтруют через чистый асбестовый или стеклянный пористый фильтр. Хорошо закупоренный и защищенный от света раствор сохраняется в течение длительного времени без изменений. Однако титр его время от времени следует проверять. Установку титра производят обычным путем по 0,5 н. раствору щавелевой кислоты. 1 мл 0,5 н. раствора щавелевой кислоты соответствует 1 мл 0,1 М раствора перманганата калия. 2) 0,02 М раствор перманганата калия. Приготовление и установка титра, как указано выше. 3) Раствор щелочи. 30 г чистейшего едкого натра растворяют в 100 мл воды. 4) Раствор щавелевой кислоты несколько более концентрированный, чем 0,5 н. (около 34 г кристаллической щавелевой кислоты в литре раствора); устанавливать точный титр нет необходимости. 5) Серная кислота. 1 весовую часть чистейшей серной кислоты смешивают с одной весовой частью воды. 6) Раствор сульфата марганца. 50 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в литре раствора.

Ход определения. Чтобы получить точные результаты, необходимо тщательно измерять количество прибавляемых титрованных растворов. Особенно важно применять при установке титра такие же количества, как и при определении, и производить измерения совершенно одинаковым способом. Сначала определяют расход щавелевой кислоты (раствор 4) в контрольном опыте: 20,0 мл раствора щавелевой кислоты обрабатывают примерно 5 мл раствора серной кислоты (раствор 5) и после нагревания до 50° 10 мл раствора сульфата марганца (раствор 6). Затем вливают пипеткой точно 20,0 мл 0,1 М раствора перманганата калия (раствор 1). При перемешивании раствор обесцвечивается при одновременном слабом выделении углекислоты. Избыток щавелевой кислоты титруют 0,02 М раствором перманганата калия (раствор 2). Объем 0,02 М раствора перманганата (раствор 2), израсходованный на титрование щавелевой кислоты, принимается как величина контрольного опыта. Так как при контрольном опыте и при анализе применяются равные объемы растворов 1 и 4, то титры их могут быть неустановленными и при расчетах принимают во внимание лишь объем раствора 2, израсходованный на титрование.

При основном определении к 20,0 мл 0,1 М раствора перманганата калия приливают 10 мл раствора едкого натра (раствор 3) и соответствующее количество (отвечающее примерно 10 мл 1/140 М раствора) испытуемой пробы, содержащей глицерин. Через 10 мин. вливают 10 мл серной кислоты (раствор 5), 20 мл раствора щавелевой кислоты (раствор 4) и около 10 мл раствора сульфата марганца (раствор 6). При перемешивании смесь скоро обесцвечивается. Быстро нагревают примерно до 50° и избыток щавелевой кислоты титруют 0,02 М раствором перманганата калия. Количество последнего, за вычетом контрольного опыта, эквивалентно количеству глицерина.

1 мл 0,02 М раствора перманганата калия соответствует 0,000658 г глицерина.

МАННИТ $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$

$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ М. в. 182,17

Маннит кристаллизуется из воды в виде объемистых ромбических призм, из спирта—шелковистых игл; т. пл. $165-166^\circ$; т. кип. $276-280^\circ$ при 1 мм; $[\alpha]_D^{25} = -0,49^\circ$ (в воде); растворим в 6 частях воды, весьма мало—в спирте, почти нерастворим в эфире.

Маннитгексаацетат $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OCOCH}_3)_6$, ромбические кристаллы, т. пл. 119° . Маннитгексабензоат $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_6$, листочки из спирта и петролейного эфира, т. пл. 149° ; очень трудно растворим в горячем спирте, нерастворим в лигроине.

Трибензальманнит $\text{C}_6\text{H}_8 \left(\begin{array}{c} \text{---O---} \\ \text{---O---} \end{array} \right) \text{CH---C}_6\text{H}_5$, перистые иглы, плавится при $213-218^\circ$

(с разложением). Триацетонманнит $C_6H_8 \left(\begin{array}{c} -O \\ -O \end{array} \right) C(CH_3)_2$, т. пл. 68—70°; летуч с водяным паром.

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ ПОСЛЕ ОКИСЛЕНИЯ ДО МАННОЗЫ

Маннит окисляют бромом до маннозы и последнюю доказывают цветными реакциями с некоторыми фенолами и другими органическими соединениями [97].

0,2 г маннита нагревают в течение 15—20 мин. на водяной бане с 15—20 мл 3-процентной бромной воды и удаляют избыток брома выпариванием. К отдельным каплям этого раствора присыпают по 0,01 г растертых в порошок феноацетина, резорцина, α -нафтола, β -нафтола, кодеина или морфина и медленно добавляют по 1 мл концентрированной серной кислоты. В присутствии маннита появляются следующие окраски: с феноацетином—на холоду постепенно розовато-красная, при нагревании розовато-красная до винно-красной и рубиново-красной; с резорцином—на холоду золотисто-желтая, при нагревании шафраново-красная с переходами до темной кроваво-красной; с α -нафтолом—на холоду фиолетово-красная; с β -нафтолом на холоду луково-красная с коричневым оттенком, при нагревании коричневая; с кодеином—на холоду фиолетово-розовая, при нагревании розовато-фиолетовая; с морфином на холоду желтовато-розовая, при нагревании—от розовой (цвета персиковых цветов) до винно-красной, рубиново-красной и гранатово-красной. Позднее [98] было показано, что маннит дает цветные реакции с резорцином, α - и β -нафтолами и кодеином без предварительного окисления.

ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Удельное вращение маннита в водных растворах весьма невелико и поэтому не может быть использовано для количественного определения, однако величину вращения можно повысить, добавив к раствору борную кислоту, трехокись мышьяка или сурьму. При прибавлении на 1 часть маннита по меньшей мере 17,5 части мышьяковистой кислоты в форме арсенита натрия оптическое вращение при 16—21° достигает +46°53' [99] и становится пропорциональным содержанию маннита.

Измеряют вращение смеси из 20 мл раствора с содержанием не выше 0,333% г маннита и 30 мл раствора 19,8 г трехоксида мышьяка и 13,55 г карбоната натрия в 100 мл воды.

Содержание маннита вычисляется по формуле

$$x = \frac{a \cdot 50}{l \cdot 46^{\circ}53'}$$

где l —длина трубки.

При достаточно высокой концентрации мышьяковистой кислоты присутствием глицерина можно пренебречь; этиловый спирт увеличивает вращение маннита, поэтому должен быть удален; винную и яблочную кислоты предварительно осаждают ацетатом свинца. Альдозы, гексозы и полисахарозы не будут мешать, если вносить поправку на их присутствие, измеряя вращение два раза—до добавления и после добавления мышьяковистой кислоты.

Об определении с солями иодной кислоты см. стр. 326.

Об определении маннита в виде медного производного, получаемого при осаждении раствором сульфата меди с иодометрическим титрованием избытка последней, см. [100].

СОРБИТ $C_6H_{14}O_6$ 

Сорбит кристаллизуется с двумя молекулами воды, т. пл. 75° ; безводный сорбит плавится при $104-109^\circ$.

Сорбитгексаацетат $C_6H_8(OCOCH_3)_6$, сиропообразная жидкость; сорбит-триформаль $C_6H_8(O_2CH_2)_3$, т. пл. 206° ; триацетонсорбит $C_6H_8O_6(C_3H_7)_3$, т. пл. 45° , т. кип. 172° при 25 мм; дибензальпроизводное $C_6H_8(OH)_2(O_2CHC_6H_5)_2$, т. пл. 160° ; трибензальпроизводное $C_6H_8(O_2CHC_6H_5)_3$, т. пл. 183° .

Об определении, основанном на окислении солями иодной кислоты, см. стр. 326.

ФЕНОЛЫ

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ ФЕНОЛОВ

ОБРАЗОВАНИЕ ФЕНОЛЯТОВ

Фенолы растворяются в водных растворах едкого кали и едкого натра, образуя феноляты. В растворах карбонатов щелочных металлов фенолы не растворимы.



Фенолы могут быть выделены обратно при действии минеральных кислот и углекислоты. Реакция эта, за некоторыми исключениями, свойственна всем фенолам.

Существуют замещенные фенолы, например трихлорфенол или нитрофенолы, которым присутствие отрицательных заместителей придает настолько кислый характер, что они способны растворяться и в растворе карбоната натрия.

Но, с другой стороны, известны и кислоты, которые угольной кислотой вытесняются из раствора карбоната натрия в виде свободной кислоты или в виде кислой соли.

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакция с хлоридом железа (III). Большая часть фенолов и многочисленные другие соединения, содержащие фенольный гидроксил, окрашиваются при действии хлорида железа (III) в синий, зеленый, красный и фиолетовый цвет. Реакция свойственна только самим фенолам; ни простые, ни сложные эфиры фенолов ее не дают, не удается она и в щелочных растворах фенолов. Вообще рекомендуется пользоваться не слишком концентрированными растворами фенола, которые к тому же не должны быть кислыми. О строении окрашенных соединений, получающихся при реакции хлорида железа (III) с фенолами, см. [101]. Реакция свойственна не только одноатомным, но также и многоатомным фенолам, и часто интенсивность окраски повышается с увеличением числа гидроксильных групп в молекуле фенола. Одноатомные фенолы дают большей частью фиолетовую до синей окраску, трехатомные—глубокую сине-фиолетовую окраску, доходящую до темносиней.

При реакции с хлоридом железа (III) дают окраску также фенолкарбоновые кислоты и фенолсульфокислоты.

Фиолетовую окраску дают: фенол, резорцин, *п*-оксибензальдегид, *о*-оксibenзальдегид, α -нафтол, салициловый альдегид, салициловая кислота; сине-фиолетовую окраску дает: 1,2-ксиленол-3; синюю окраску дают: *о*-крезол, *м*-крезол, *п*-крезол, 1,3-ксиленол-4, гидрохинон, флороглюцин, 2,5-диоксибензойная кислота, триоксибензойная кислота, оксинафтойная кислота; зеленую окраску дают: пирокатехин, гомопирокатехин, протокатеховый альдегид, гидрокофейная кислота, β -нафтол; сине-зеленую окраску дают: оксигидрохинон, 3,4-диоксибензойная кислота, 1,2-оксинафтойная кислота; красную окраску дают: нитросалициловая кислота, *о*-оксиизофталевая кислота.

Реакция с нитритом. Ряд фенолов и соединений с фенольным гидроксидом дает при действии водного раствора нитрита натрия характерные окраски, частично изменяющиеся после добавления 15-процентного раствора едкого натра (табл. 11) [102]. К 1 мл 20-процентного водного раствора нитрита натрия прибавляют несколько миллиграммов фенола и наблюдают появление окраски на холоду, при температуре кипения и после добавления едкого натра.

Таблица 11

Окраски, получаемые при действии водного раствора нитрита натрия на фенолы и соединения с фенольным гидроксидом

Фенол	На холоду	При нагревании	После добавления NaOH
м-Крезол	Окраска не появляется	Желтая	Желто-оранжевая
1,3-Ксиленол-4	То же	Окраски не возникает	Желтоватая
1,3-Ксиленол-5	» »	Желтоватая	Желтоватая
Пирокатехин	» »	Желтовато-зеленая	Кроваво-красная
Гидрохинон	» »	Желтая	Желто-коричневая
Флороглюцин	Розовая	Темнокрасная	Темнокрасная
п-Оксибензойная кислота	Оранжевая	»	Темнокоричневая
Протокатеховый альдегид	Желто-оранжевая	Желтовато-красная	Кроваво-красная
Протокатеховая кислота	» »	Коричневая	Темнокрасная
1,2-Оксинафтойная кислота	Желтая	Оранжевая	Красная

Если к пробе, растворенной в воде, прибавить несколько капель 10-процентного раствора нитрита натрия и прилить на дно концентрированной серной кислоты, то в местах соприкосновения слоев появляются окрашенные кольца (табл. 12) [103].

Таблица 12

Окраски колец в местах соприкосновения слоев

Фенол	Верхнее кольцо	Нижнее кольцо
Фенол	Рубиново-красная	Зеленая
Тимол	Сине-зеленая	Желто-зеленая
Пирокатехин	Синяя	Зеленая
Резорцин	Красная	Изумрудно-зеленая
Гидрохинон	Зеленая	

Некоторые фенолы дают характерные окраски [104] после смешения примерно 0,1—0,2 г с разбавленной соляной кислотой, добавления нескольких кусочков нитрита натрия и осторожного нагревания этой смеси до кипения.

После разбавления водой смесь выливают во взятый с избытком 10-процентный раствор аммиака. Появляются следующие окраски (табл. 13):

Таблица 13

Окраски, получаемые при действии $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ и последующем действии NH_3 на некоторые фенолы

Фенол	$\text{HCl} + \text{NaNO}_2$	$\text{HCl} + \text{NaNO}_2 + \text{NH}_3$
Фенол	Темнокрасная	Зелено-синяя
о-Крезол	Грязнокоричневая	Темнозеленая
м-Крезол	»	Зеленая
п-Крезол	Темнокрасная	Красно-оранжевая

Реакция с диазосоединениями (образование азокрасителей). Фенолы, имеющие незамещенное пара-положение, легко сочетаются с диазосоединениями с образованием азокрасителей:



Эта реакция может быть применена для открытия фенолов: к приготовленному диазораствору прибавляют щелочной раствор фенола—сразу же появляется интенсивно окрашенный осадок.

Около 0,2 г сульфаниловой кислоты растворяют в 10 мл воды и добавляют при перемешивании 1 мл 10-процентного раствора нитрита натрия. Каплю приготовленного раствора диазобензолсульфокислоты наносят на кусочек фильтровальной бумаги, небольшое количество фенола растворяют в 15-процентном растворе едкого натра и каплю этого раствора наносят на ту же фильтровальную бумажку так, чтобы обе капли могли слиться. На месте соприкосновения растворов появляется окрашенная полоса. Вместо сульфаниловой кислоты можно пользоваться и другими ароматическими аминами, например п-нитроанилином (см. стр. 140).

Реакция с фталевым ангидридом (образование фтаleineй, спектроскопическое открытие). Для открытия фенолов может быть рекомендовано спектрометрическое исследование поглощения, которое дают фтаleineы, получаемые при действии на фенолы фталевого ангидрида [105, 106]. Две пробы фенола, каждая по 0,1 г, нагревают с половинным количеством фталевого ангидрида, в одном случае в присутствии 0,1 г хлорида цинка, в другом—2—3 капель серной кислоты, на парафиновой бане до 160—180° до тех пор, пока плава не станет окрашенной. Растворы плава в спирте и спиртовом растворе щелочи окрашены различным образом в зависимости от рода фенола и показывают характерные полосы поглощения. Плава делят на несколько частей. Одну часть извлекают чистым спиртом и исследуют непосредственно спектроскопически; затем к спиртовому раствору добавляют спиртовый раствор щелочи (1 : 10) или по каплям разбавленный раствор аммиака и проводят спектроскопическое исследование со щелочным раствором. К другой части плава приливают 2—3 капли водного раствора щелочи (1 : 10), хорошо перемешивают встряхиванием в течение секунды, разбавляют водой и исследуют спектроскопически. Иногда при сильном разбавлении спиртовый раствор обесцвечивается. Окраску можно восстановить, добавляя по каплям 1—4 капли раствора щелочи.

Характерные полосы поглощения различных фтаleineй приведены в табл. 14.

Фенол
о-Крезол
м-Крезол
Тимол
Карвакрол
а-Нафтол
Гваякол
Резорцин

Флороглюцин

Об обр
пирогаллол
Этот м
фтаleineй;
предварите
Об отк
нии фенол
Индокс
лю анили
натрия. П
ния амми
Реакци
кие как т
Реакци
ческой р
или при
полученн
вают рас
и раство
фенола п
ленные ф
По д
ря при к
ной кисло
Раствор с
водяной с
желтовато
фенолов.
Реак
тового р
раствору

Таблица 14

Характерные полосы поглощения различных фталейнов

	Водный щелочной раствор		Спиртовый щелочной раствор	
	цвет	полоса поглощения, $m\mu$	цвет	полоса поглощения, $m\mu$
Фенол	Фиолетово-красный	556,5	Фиолетово-красный	565,5
о-Крезол	Красно-фиолетовый	569,5	Красно-фиолетовый	577,0
м-Крезол	Фиолетовый	576,5	Фиолетовый	583,0
Тимол	Синий	596,5	Синий	603,0
Карвакрол	Фиолетово-синий	602,0	Фиолетово-синий	—
α-Нафтол	Синевато-зеленый	661,0	Зеленый	—
Гваякол	Фиолетово-синий	597,0	Синий	602,0
Резорцин	Коричнево-желтый,	493,5	Как в водном щелочном растворе	502,0
	при разбавлении розовато-красный с зеленой флуоресценцией	Дополнительная полоса 460,5		Дополнительная полоса 468,0
Флороглюцин	Оранжево-желтый	495,0	Оранжево-желтый	500

Об образовании фталейнов орцина, α-нафторезорцина, гидрохинона, пирогаллола, оксигидрохинона см. [106].

Этот метод непригоден для пара-соединений, не дающих окрашенных фталейнов; если в смеси присутствуют несколько фенолов, то их необходимо предварительно разделить физическим или химическим путем.

Об открытии фенолов в виде сульфоталейнов, получаемых при нагревании фенолов с сульфобензойным ангидридом, см. [107].

Индофенольная реакция [108]. К испытуемой жидкости прибавляют 1 каплю анилина, 5 мл воды и 2 мл раствора хлорной извести или гипохлорита натрия. Появляется грязнофиолетовая окраска, переходящая после добавления аммиака в устойчивую индигово-синюю.

Реакцию дают преимущественно одноатомные фенолы [109], особенно такие как тимол, карвакрол, эвгенол и т. п.

Реакция с реактивом Милона. Реактив Милона: 10 г металлической ртути растворяют при охлаждении в 10 г дымящей азотной кислоты или при умеренном нагревании в 10 г азотной кислоты уд. веса 1,4 и разбавляют полученный раствор 20 мл дистиллированной воды. После отстаивания сливают раствор с осадка. При нагревании равных частей реактива Милона и раствора фенола появляется красная окраска, иногда, например, для самого фенола при ничтожном содержании. Кроме фенолов окраску дают и многочисленные фенолкарбоновые кислоты.

По другой прописи готовят отдельно раствор сульфата ртути (II), растворяя при кипячении 5,0 г окиси ртути в смеси из 20 мл концентрированной серной кислоты и 100 мл воды, и отдельно 20-процентный раствор нитрита натрия. Раствор фенола нагревают с раствором сульфата ртути в течение 2 мин. на водяной бане и добавляют затем 1 каплю раствора нитрита натрия. Появляется желтовато-красная окраска с соответственными оттенками для различных фенолов.

Реакция с ванадатом аммония и серной кислотой [110]. 1—2 капли спиртового раствора фенола приливают к свежеприготовленному 5-процентному раствору метаванадата аммония в концентрированной серной кислоте. После

появления окраски разбавляют 4—5 объемами воды и пересыщают раствором едкого кали или натра. При этом наблюдаются следующие переходы окрасок:

фенол—после охлаждения интенсивная синяя, после разбавления оливково-зеленая, после насыщения щелочами оранжево-красная; пирокатехин—интенсивно-зеленая; резорцин—синяя, в щелочном растворе желтая; гидрохинон—желто-коричневая, коричневый осадок; салициловая кислота—желтая, бесцветная, желто-зеленая.

Реакция с фосфорномолибденовой кислотой и аммиаком [111]. К раствору или суспензии фенола в эфире или в воде, содержащей не слишком большие количества испытуемого вещества, прибавляют несколько капель 10-процентного раствора фосфорномолибденовой кислоты и затем несколько капель аммиака.

Пирокатехин окрашивается сначала в зеленый, а после прибавления аммиака в синий цвет, гидрохинон—в обоих случаях в синий цвет; что касается трехатомных фенолов, то пирогаллол окрашивается в темнозеленый и соответственно синий цвет, оксигидрохинон—в темносиний и синий, флороглюцин—в синий только после добавления аммиака.

Реакция с нитропруссидом натрия [112]. 0,03—0,05 г фенола растворяют в 0,5 мл воды или спирта, наливают на дно 4 мл концентрированной серной кислоты и всыпают около 0,02 г измельченного нитропрусида натрия. Слегка покачивают пробирку и наблюдают окраску верхнего слоя (а) и кольца (б), образующегося на месте соприкосновения двух слоев, затем перемешивают и наблюдают окраску смеси (в), добавляют воду (г), причем снова происходит изменение цвета, так же как и после добавления аммиака (д).

Фенол: а) луково-красный слой, б) верхнее кольцо темное, нижнее—зеленое, в) фиолетовый раствор, затем зеленый, г) луково-красный, д) сине-зеленый.

Орцин: а) коричневато-красный, через 10 мин. кроваво-красный, б)—в) сине-фиолетовый, г) красноватый, д) фиолетовый.

Тимол: а) красный слой, б) зеленое кольцо, в) зеленый раствор, г) красновато-коричневый, д) зеленый.

Резорцин: а) фиолетовый слой, б) фиолетовое кольцо, в) сине-красно-фиолетовый раствор, г) коричнево-красный, д) розовато-красный.

Пирокатехин: а) зеленый слой, б) зеленое кольцо, в) зеленый раствор, г) серо-зеленый, д) коричневато-красный.

Гидрохинон: а) коричневый слой, б) коричневое кольцо, нижнее—зеленое, в) коричневый раствор, г) коричневатый, д) коричневатый.

Пирогаллол: а) черно-коричневый слой с фиолетовым оттенком, б)—г) зеленовато-коричневый до черно-коричневого, д) то же.

Флороглюцин: а) винно-красный слой, б) винно-красное кольцо, в) винно-красный раствор, г) красноватый, д) красно-фиолетовый.

α -Нафтол: а) зеленовато-коричневый слой, б) нижнее кольцо ярко-зеленое, в) зеленый раствор, г) коричневатый и мутный, д) желтовато-зеленый.

β -Нафтол: а) черно-коричневый слой, б) зеленоватое кольцо, в) черно-коричневый раствор, г) коричневатый, д) такой же.

Пентозановая реакция Биала. Цветные реакции с фенолами в присутствии кислот, применяемые для открытия пентоз, могут быть использованы и для открытия фенолов.

Несколько сантиграммов испытуемого фенола растворяют в 3 мл дымящей соляной кислоты, добавляют 5 мл 1-процентного водного раствора арабинозы и нагревают на кипящей водяной бане; α -нафтол окрашивается в грязный зелено-синий, резорцин—в грязный сине-зеленый, флороглюцин—в фиолетово-зеленый, орцин—в зеленый цвет; β -нафтол не окрашивается.

Дымящая соляная кислота может быть заменена концентрированной серной кислотой. Несколько сантиграммов испытуемого фенола растворяют

в 1 мл с
вают сме
образует
зорцина
ходящее
Реак

раствору
из 0,5 г
ной кист

Орци

в красны

Пиро

Реак

прочного

мый рас

Про

фенолы,

галлол,

тенком.

рия и с

Пол

Фенолы

Ацетаты

по форм

Алк

лов про

диазоте

мое в м

шинстве

М

Фенол

той про

нескол

хорошо

Те

делени

цию и

в колб

ждени

эфиро

образ

ствии

М

ному

циями

рован

диазо

зать

и очн

рующ

тана

щем

* Г

работы

в 1 мл спирта, добавляют 1 мл 1-процентного раствора арабинозы и подслаивают смесь концентрированной серной кислотой. В случае: α - ■ β -нафтолов образуется фиолетово-красное кольцо, переходящее внизу в коричневое; резорцина и флороглюцина—темнокрасное кольцо с фиолетовым оттенком, переходящее внизу ■ коричневое; орцина—красно-коричневое кольцо.

Реакция с п-диметиламинобензойным альдегидом [113]. К водно-спиртовому раствору фенола добавляют несколько миллилитров раствора, приготовленного из 0,5 г п-диметиламинобензойного альдегида в 8,5 мл концентрированной серной кислоты и 8,5 мл воды.

Орцин окрашивается ■ красный, пирогаллол—в розовый, резорцин—в красный с фиолетовым оттенком и флороглюцин—в красный цвет.

Пирокатехин и гидрохинон не окрашиваются.

Реакция с прочным красным [114]. К 3 мл 0,05-процентного водного раствора прочного красного добавляют на кончике ножа карбонат лития и испытуемый раствор фенола.

Простые фенолы окрашиваются в оранжево-желтый цвет. Многоатомные фенолы, такие как пирокатехин, гидрохинон, резорцин, флороглюцин, пирогаллол, также окрашиваются ■ оранжево-желтый цвет, но с красноватым оттенком. О цветных реакциях фенолов с хлоридом сурьмы (V) и арсенатом натрия и серной кислотой см. [115].

Получение производных фенолов. Ацетильные и бензоильные производные. Фенолы ацилируются способами, общими для всех гидроксильных соединений. Ацетаты и бензоаты некоторых фенолов могут быть легко идентифицированы по форме кристаллов и температуре плавления.

Алкилирование (образование простых эфиров фенолов). Алкилирование фенолов производится чаще всего при помощи диметил- или диэтилсульфата или diazometана. Особенно гладко идет метилирование diazometаном, осуществляемое в мягких условиях. Метилловые и этиловые эфиры фенолов имеют в большинстве случаев резкие температуры плавления и кипения.

Метилирование при помощи диметилсульфата. Фенол растворяют ■ разбавленном растворе едкого натра в склянке с притертой пробкой и добавляют маленькими порциями диметилсульфат ■ количестве несколько более вычисленного (осторожно, весьма ядовит!), каждый раз хорошо и продолжительно перемешивая.

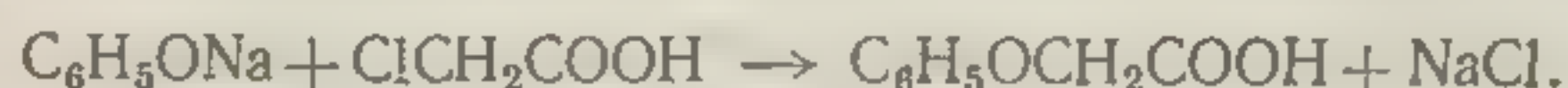
Течение реакции метилирования обнаруживается по разогреванию и выделению эфира фенола в виде масла или твердого осадка. Чтобы закончить реакцию и разложить избыточный диметилсульфат, реакционную смесь переносят в колбу с обратным холодильником и нагревают в течение 0,5 часа. По охлаждении выделяют эфир фенола, отфильтровывая его или извлекая этиловым эфиром и отделяя в делительной воронке, а затем очищают соответствующим образом. Точно так же производится и получение этиловых эфиров при действии диэтилсульфата.

Метилирование при помощи diazometана. К эфирному раствору фенола прибавляют при охлаждении льдом небольшими порциями раствор diazometана*. Обычно тотчас же начинается реакция метилирования, сопровождающаяся выделением газа (азот), причем желтая окраска diazometана исчезает. Реакция считается законченной, когда перестанет исчезать желтая окраска. Эфир фенола выделяют после отгонки растворителя и очищают перегонкой или перекристаллизацией. Фенолы, медленно реагирующие с diazometаном, обрабатывают в эфирном растворе избытком diazometана и оставляют на несколько дней при комнатной температуре в соответствующем сосуде, снабженном капиллярной трубкой.

* Приготовление diazometана см. Л. Гаттерман, Г. Виланд, Практические работы по органической химии, Госхимиздат, 1948, стр. 310.

Феноксиксусные кислоты. Для характеристики отдельных фенолов с успехом применяется превращение их в простые эфиры оксиксусной (гликолевой) кислоты.

Эти феноксиксусные кислоты получаются при действии монохлоруксусной кислоты на соответствующий фенолят [116] согласно уравнению



Около 1,0 г фенола растворяют в 3,5 мл 33,3-процентного раствора едкого натра, обрабатывают 2,5 мл 50-процентного раствора монохлоруксусной кислоты и нагревают в течение 1 часа на умеренно кипящей водяной бане. По охлаждении разбавляют водой и нейтрализуют по конго минеральной кислотой. Продукт реакции извлекают эфиром и эфирный раствор промывают водой. Феноксиксусную кислоту извлекают из эфирного раствора разбавленным раствором соды и вновь выделяют разбавленной соляной кислотой. Полученные таким путем феноксикислоты могут быть перекристаллизованы из воды; их высушивают и идентифицируют по температурам плавления.

Бромирование фенолов. Фенолы легко подвергаются реакции замещения бромом; при прибавлении бромной воды к водному раствору фенола тотчас выпадает белый осадок 2,4,6-трибромфенола.

Присутствие воды является обязательным, так как реакция протекает с промежуточным образованием бромноватистой кислоты [117]. Количественное бромометрическое и иодометрическое определение, основанное на этой реакции, изложено при описании отдельных фенолов.

ОДНОАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ

ФЕНОЛ, КАРБОЛОВАЯ КИСЛОТА $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$



Фенол кристаллизуется в виде бесцветных, но со временем краснеющих игл с характерным запахом; т. пл. 43° ; т. кип. $181,4^\circ$ (760 мм); $d^{45}_4 = 1,0545$. 100 частей воды растворяют при 15° 8,2 части фенола, 100 частей фенола растворяют при 15° 3,4 части воды; при температурах выше $65,3^\circ$ фенол смешивается с водой во всех отношениях; он смешивается также с эфиром и спиртом. 1 часть фенола растворяется при 16° в 40 частях и при 43° в 1 части бензина: фенол очень хорошо растворим в бензоле и диоксане, легко — в хлороформе; растворим в водных щелочах с образованием фенолята.

Фенилацетат $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, т. кип. 195° ; фенилбензоат $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$, т. пл. 71° , т. кип. 314° ; фенилметилэфир, анизол $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, т. кип. 152° ; феноксиксусная кислота $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, т. пл. $98-99^\circ$; дифенилуретан $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCOOC}_6\text{H}_5$, т. пл. $104-105^\circ$.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Фенол дает с бромной водой 2,4,6-трибромфенол, иглы из разбавленного спирта, призмы из бензола; т. пл. 96° ; весьма трудно растворим в воде, умеренно в бензоле, очень легко в спирте.

б) 2 г фенола, растворенные в 1 мл спирта, при добавлении 2 капель раствора хлорида железа (III) окрашиваются в зеленый цвет, переходящий при разбавлении водой в фиолетовый (см. стр. 90).

в) С хлоруксусной кислотой в щелочном растворе фенол образует феноксиксусную кислоту с т. пл. $98-99^\circ$ (см. стр. 96). При действии нитрита натрия и серной кислоты в растворе образуются два кольца: верхнее рубиново-красное и нижнее зеленое (стр. 91), о фталеиновой реакции см. стр. 92, о реакции с ванадатом аммония и серной кислотой см. стр. 93, с реактивом

Милтона—стр.
пруссилом на
Открытии
личеством м-н
ной кислоты
в течение 10
розовая окрас

Иодометр
превращается

Применяя
добавления ио
ма, израсходов
Ход о п
воды, обработ
бромата калия
воды, и 10 мл
вносят 1 г иоди
иод 0,1 н. раст
фенола.

Бромомет
как и предыду
нием мышьяк
мышьяковисто
бромата.

Ход о п
мый пипеткой
оставался еще
центристый раст
спирте или (с
красного).

К раство
бавляют раст
соляной кис
вливают пип
несколько ра
нут желтые п
конца раство
на мышьякови
том с теми же
расход вычита
ходят количес
ветствует 0,00

Об опреде
Для опреде
а- и β-нафтол
основанный на
Нитрофен
о-Нитрофе
в воде, легко л
7 к. Бауер

Милон—стр. 93, об индофенольной реакции см. стр. 93, о реакции с нитропруссидом натрия см. стр. 94.

Открытие фенола [118]. Одну каплю пробы обрабатывают небольшим количеством *м*-нитробензальдегида. После добавления 2 мл 63-процентной серной кислоты (1 часть концентрированной H_2SO_4 + 1 часть воды) нагревают в течение 10 мин. на водяной бане до 65° . В присутствии фенола появляется розовая окраска. Предел чувствительности 5 γ фенола.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Иодометрический метод. При действии брома фенол количественно превращается в трибромфенол



Применяя в избытке известное количество брома и титруя избыток после добавления иодистого калия тиосульфатом, удается определить количество брома, израсходованного на бромирование, а таким образом и количество фенола.

Ход определения. 25 мл раствора, содержащего 1 г фенола в 1 л воды, обрабатывают в колбе с пришлифованной пробкой 25 мл 0,1 н. раствора бромата калия, 1 г бромиды калия, растворенным в небольшом количестве воды, и 10 мл разбавленной соляной или серной кислоты. Через 5—10 мин. вносят 1 г иодида калия, растворенный в 5 мл воды, и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата. 1 мл 0,1 н. раствора соответствует 0,001567 г фенола.

Бромометрический метод [119]. Этот метод основан на том же принципе, как и предыдущий, с той разницей, что избыток брома определяется титрованием мышьяковистой кислотой; после бромирования приливают избыток мышьяковистой кислоты и последний обратно оттитровывают раствором бромата.

Ход определения. 0,1—0,02 н. раствор бромата калия, приливаемый пипеткой, берется в таком соотношении к фенолу, чтобы после реакции оставался еще избыток 3—9 мл. В качестве индикатора применяется 0,1-процентный раствор хлористоводородного *п*-этоксихризоидина в метиловом спирте или 0,1-процентный водный раствор кармуазина (бриллиантового красного).

К раствору фенола, налитому в колбу с пришлифованной пробкой, прибавляют раствор бромата, 0,5—1,0 г бромиды калия и 10 мл разбавленной соляной кислоты и оставляют на 10 мин., по временам перемешивая. Затем вливают пипеткой 10 мл 0,1 н. или 0,2 н. раствора мышьяковистой кислоты, несколько раз перемешивают и выжидают до тех пор, пока на осадке не исчезнут желтые пятна свободного брома. Прибавив 0,1 мл индикатора, титруют до конца раствором бромата из точно откалиброванной бюретки. Расход бромата на мышьяковистую кислоту и на индикатор устанавливается контрольным опытом с теми же количествами соляной кислоты, как и при определении. Этот расход вычитают из общего количества прибавленного раствора бромата и находят количество брома, соответствующее фенолу. 1 мл 0,1 н. раствора соответствует 0,001567 г фенола.

Об определении фенолов в воде и сточных водах см. [120].

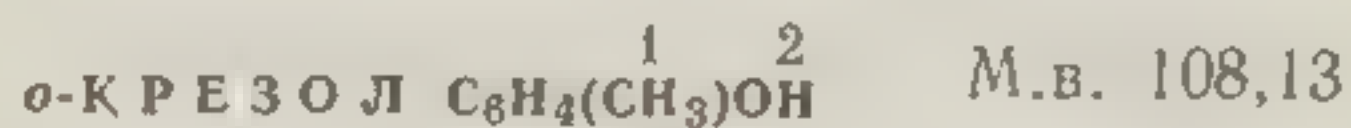
Для определения малых количеств фенола (а также *м*-, *о*-крезола, тимола, α - и β -нафтолов и резорцина) рекомендуется **колориметрический метод**, основанный на реакции сочетания с диазотированным *п*-нитроанилином [121].

Нитрофенолы $O_2N-C_6H_4-OH$; м. в. 139,11.

о-Нитрофенол, желтые иглы; т. пл. 45° ; т. кип. 214° ; плохо растворим в воде, легко летуч с водяным паром; растворим в спирте и эфире.

м-Нитрофенол, в чистом виде бесцветные кристаллы; т. пл. 97°; т. кип. 194°; слегка растворим в холодной воде, значительно лучше—в горячей, очень хорошо растворяется в спирте и эфире.

п-Нитрофенол, в чистом виде бесцветные призмы; т. пл. 114°; такая же растворимость, как и у *м*-соединения; не летуч с водяным паром. Соли всех трех нитрофенолов интенсивно окрашены, у *о*- и *м*-соединений — красно-оранжевый и желто-оранжевый, у *п*-соединения—в желтый цвет.



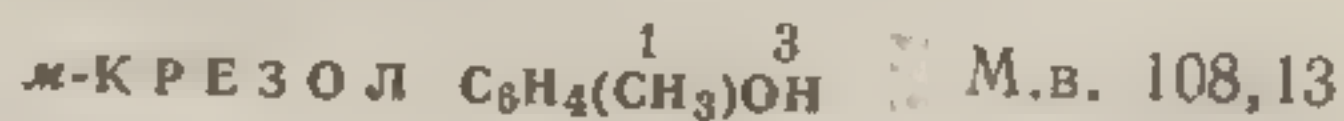
Кристаллы с характерным запахом; т. пл. 30°; т. кип. 190,8°; $d^{20}=1,0482$; трудно растворим в воде, легко—в спирте, ацетоне, бензине, бензоле, хлороформе и диоксане, легко растворим в щелочах, нерастворим в карбонатах щелочных металлов и аммиаке.

Крезоксиуксусная кислота, т. пл. 151—152°; дифенилуретан *о*-крезола, т. пл. 72—73°; α -нафтилуретан, т. пл. 141—142°.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

о-Крезол при действии хлорида железа (III) окрашивается в синий цвет (см. стр. 90).

О фталеиновой реакции см. стр. 92.

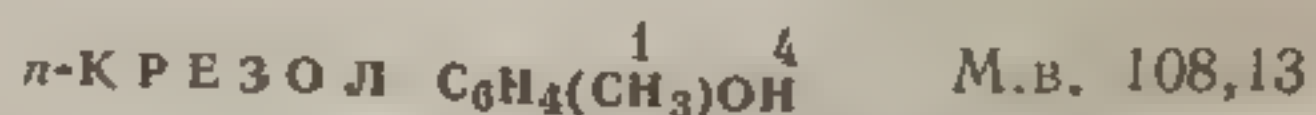


м-Крезол—жидкость с запахом, подобным *о*-крезолу; т. пл. 10,9°; т. кип. 202,8°; $d^{20}=1,034$; весьма трудно растворим в воде, легко—в спирте, ацетоне, бензине, бензоле, хлороформе и диоксане; растворим в щелочах, не растворяется в карбонатах щелочных металлов и аммиаке. Раствор крезола в водном едком кали способен растворять такие нерастворимые в воде вещества, как гептан, вторичный октиловый спирт и толуол.

м-Крезоксиуксусная кислота, т. пл. 102—103°; дифенилуретан *м*-крезола, т. пл. 100—101,5°; α -нафтилуретан, т. пл. 127—128°.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

м-Крезол при действии хлорида железа (III) окрашивается в синий цвет (стр. 90); с нитритом натрия и щелочью при нагревании образуется желто-оранжевая окраска (стр. 91), о фталеиновой реакции см. на стр. 92.



Кристаллизуется в виде призм; т. пл. 35,5°; т. кип. 202°; плохо растворим в воде, легко—в спирте, ацетоне, бензоле, хлороформе, диоксане, несколько труднее—в бензине.

п-Крезоксиуксусная кислота, т. пл. 135—136°; дифенилуретан, т. пл. 93—94°; α -нафтилуретан, т. пл. 114°; при действии хлорида железа (III) *п*-крезол окрашивается в синий цвет (стр. 90).

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕЗОЛОВ

Определение крезолов в виде крезолатов кальция. Чтобы избежать тех трудностей, которые встречаются при анализе крезолов обычными методами, было предложено использовать для определения трех изомерных крезолов

метод, основанный на крезол-зольной реакции. Зольная реакция пробки шего карбоната. Смесь осадка крезолов. Крезол поэтому ра больше ка по избытку кальция, т часовым с. Отбира бавляют не оксалата н ной кислот 0,1 н. раст кальция, к крезоло. С гидрат ок крезолат в телей даж кальция. К не кальция, результат при помо гих случа найденное *Опред* вание дво для колич крезоло см ния смеси и для опр Х о д *о*-крезола В пробир метром более ши ной бани ку влива пипетки 4 шению ци до темпер соединения застывания Цинео 175,5—177 си *о*-крезол держания вления и О дал в смесях

метод, основанный на реакции образования крезолатов кальция при действии на крезол гидрата окиси кальция [122]. Измеренное количество крезола растворяют в воде и доводят объем раствора до 1 л. В склянку с притертой пробкой вносят 15,0 г чистейшего гидрата окиси кальция и 7,0 г чистейшего карбоната кальция и вливают измеренное количество раствора крезола. Смесь оставляют на ночь. Параллельно ставят контрольный опыт без крезола.

Крезол дает с гидратом окиси кальция крезолат, растворимый в воде, поэтому раствор, в котором присутствует крезол, будет содержать значительно больше кальция, чем контрольный раствор. Количество крезола вычисляется по избытку кальция в растворе. Раствор отсасывают от осадка гидрата окиси кальция, тщательно оберегая его от уголекислоты воздуха и закрывая воронку часовым стеклом.

Отбирают пипеткой известное количество прозрачного раствора, прибавляют немного хлорида аммония и осаждают кальций обычным путем в виде оксалата кальция. Последний смывают в стакан 10-процентной горячей серной кислотой и после дополнительного прибавления серной кислоты титруют 0,1 н. раствором перманганата калия. Определив таким путем количество окиси кальция, находящейся в виде крезолата кальция, вычисляют и количество крезола. Определению мешает присутствие соединений, которые растворяют гидрат окиси кальция, а именно кислот, а также ионов металлов, могущих дать крезолат вместо кальция; присутствие индифферентных органических растворителей даже желательно, так как они понижают растворимость гидрата окиси кальция.

К недостаткам метода следует отнести возможность гидролиза крезолата кальция, протекающего полностью при 80°. Даже при комнатной температуре результаты слишком низки, и в них приходится вводить поправку, находимую при помощи графика, составленного на основании опытных данных. Во многих случаях, особенно при высоком содержании крезола, достаточно умножить найденное количество крезола плюс 0,012 на 1,1.

Определение о-крезола в виде двойного соединения с цинеолом. Образование двойного соединения о-крезола с цинеолом было сначала использовано для количественного определения цинеола [123]. Точно взвешенное количество крезола смешивают с испытуемым цинеолом и определяют температуру плавления смеси [124]. Само собой понятно, что такой метод может быть применен и для определения содержания о-крезола.

Ход определения. Определение температуры застывания смеси о-крезола и цинеола производят в пробирке длиной 127 мм и диаметром 19 мм. В пробирку на пробке вставлен термометр с делениями до 0,1°. Рядом с термометром укреплен стеклянный мешалка. Эту пробирку вставляют в другую, более широкую, диаметром 25 мм и длиной 120 мм, играющую роль воздушной бани. Пробирки погружают в стакан с водой. Во внутреннюю пробирку вливают 2,8 г испытуемого крезола и при помощи тонко оттянутой пипетки 4,0 г цинеола. Эти количества соответствуют молекулярному соотношению цинеола и о-крезола в двойном соединении. Водяную баню нагревают до температуры, превышающей ожидаемую температуру застывания двойного соединения на 15°, и определяют при частом перемешивании температуру застывания.

Цинеол, применяемый в анализе, должен иметь температуру кипения 175,5—177,4° и температуру застывания +1°. Температура застывания смеси о-крезола и цинеола равна при 55,7° и понижается по мере уменьшения содержания о-крезола. В табл. 15 показана зависимость между температурой плавления и процентным содержанием о-крезола.

О дальнейшем исследовании и уточнении условий определения о-крезола в смесях крезолов см. [125].

Определение о- и м-крезолов при совместном присутствии [126]. Предварительно определяют сумму о- и м-крезолов в виде альдегидной смолы: 3—4 г крезолов точно взвешивают в мерной колбе емкостью 50 мл, которую наполняют

Таблица 15

Зависимость между температурой плавления и процентным содержанием о-крезола

Содержание о-крезола, %	Температура застывания, °C
100,0	55,7
96,0	54,2
89,85	52,5
80,0	49,2
63,5	42,8
50,0	36,3
40,0	30,3
12,5	Около 5,0

10-процентным раствором едкого натра. 10 мл этого раствора переносят в коническую колбу емкостью 100 мл, обрабатывают 5 мл воды и 5 мл 40-процентного раствора формальдегида и нагревают на кипящей водяной бане в течение точно 5 мин. После охлаждения вливают при встряхивании и охлаждении 20 мл концентрированной соляной кислоты и оставляют на 2 часа при комнатной температуре. Затем смолу отфильтровывают через тигель Гуча, промывают холодной водой до исчезновения кислой реакции и высушивают сначала в течение 1 часа при 98—100°, затем в эксикаторе над серной кислотой. Вес смолы, умноженный на 0,752, дает сумму о- и м-крезолов. Во второй пробе определяют о-крезол по температуре плавления смеси с цинеолом.

Определение м-крезола в сыром крезоле (метод Рашига). Метод основан на образовании 2,4,6-тринитрокрезола при нитровании смеси крезолов в соответствующих условиях. Количество тринитрокрезола определяется по весу. В условиях проведения реакции о- и п-крезолы нацело окисляются.

10 г сырого крезолы нагревают с 30 г серной кислоты в широкогорлой литровой колбе на водяной бане в течение 1 часа и затем охлаждают до комнатной температуры. Вливают сразу 90 мл технической азотной кислоты, сильно вращая колбу до образования однородной смеси. Перемешивание следует проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу, так как уже через минуту начинается бурное выделение ядовитых красных паров двуокиси азота. По окончании реакции колбу оставляют стоять еще на 15 мин., а затем выливают ее содержимое в фарфоровую чашку, где предварительно налито 40 мл воды, обмывая колбу 40 мл воды. Через 2 часа измельчают пестиком выделившиеся кристаллы, переносят их на высушенный при 100° и взвешенный стеклянный фильтр и промывают 100 мл воды, приливаемой маленькими порциями, используя ее предварительно для смывания колбы и чашки.

Тигель с осадком высушивают сначала при 50°, затем в течение 2 час. в сушильном шкафу при температуре, не превышающей 100°, и по охлаждении взвешивают. Температура плавления полученного тринитрокрезола не должна быть ниже 105°. Чтобы вычислить содержание м-крезола, вес тринитрокрезола делят на 1,74.

Хотя этот метод ■ нашел всеобщее применение, однако имеются указания, что точность определения не всегда достаточно удовлетворительна, и во всех случаях необходимо точно придерживаться приведенных условий. Указывается [127], что особенно трудно получить правильные результаты при высоком содержании м-крезола. Было предложено вместо концентрированной азотной кислоты, рекомендуемой Рашигом, применять смесь из 60 объемных частей дымящей азотной кислоты уд. веса 1,48 и 40 частей концентрированной азотной кислоты уд. веса 1,38—1,40; кроме того, для вычисления количества м-крезола найденный вес тринитрокрезола делить не на 1,74, как предложено Рашигом, а на 1,786.

Дальнейшие трудности возникают тогда, когда в сыром крезоле содержится фенол, дающий при нитровании пикриновую кислоту, и наряду с фенолом

более высоко кипящие фенолы, такие как ксиленолы. Для подобных случаев разработаны специальные условия определения [128]. Если присутствует только фенол, то после нитрования пикриновую кислоту удастся отмыть водой, но если имеются и ксиленолы, то тринитрокрезол придется отделять из горячего спиртового раствора в виде нерастворимого двойного соединения с нафталином; количество тринитрокрезола и *м*-крезола вычисляется на основании веса двойного соединения с нафталином. Установлено, что в приведенных условиях каждые 10,0 г фенола дают 20,6 г пикриновой кислоты, так что наряду с содержанием *м*-крезола удастся установить в сыром крезоле содержание фенола.

Определение крезола в крезоловых мылах, лизоле, креолине и т. д. Метод 1. Приблизительное определение содержания крезола и жирных кислот [129]; 25 мл исследуемого препарата встряхивают в градуированном цилиндре с притертой пробкой емкостью 100 мл с 10 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), 5,0 г хлорида натрия и 20 мл петролейного эфира, точно отмеренного пипеткой. Измеряют быстро отстаивающийся верхний слой. Вычитая из него 20 и умножая остаток на 4, получают приблизительное содержание в объемных процентах крезола и жирных кислот.

Метод 2. 40 г раствора крезолового мыла разбавляют в литровой колбе 120 мл воды и, добавив 10 капель раствора метилового оранжевого, подкисляют до появления красного цвета серной кислотой, а затем перегоняют с паром. Как только мутный первоначально перегон станет прозрачным, выключают холодильник и продолжают перегонку до появления пара из трубки холодильника. Тогда снова включают холодильник и продолжают перегонку в течение еще 5 мин. На каждые 100 мл дистиллята прибавляют 20 г хлорида натрия и после растворения извлекают раствор в делительной воронке 100 мл петролейного эфира. Водный остаток извлекается еще два раза порциями по 50 мл петролейного эфира, которым предварительно обмывают колбу. От соединенных прозрачных экстрактов отгоняют петролейный эфир, остаток крезола высушивают в прямо поставленной колбе при 100° в течение 40 мин. и взвешивают.

Раствор, остающийся в перегонной колбе, содержит жирные кислоты, которые после охлаждения извлекают один раз 100 мл и два раза по 50 мл петролейного эфира, предварительно обмывая этим растворителем колбу. Прозрачные растворы соединяют вместе, отгоняют от них петролейный эфир и остаток высушивают в течение 30 мин. при 100°.

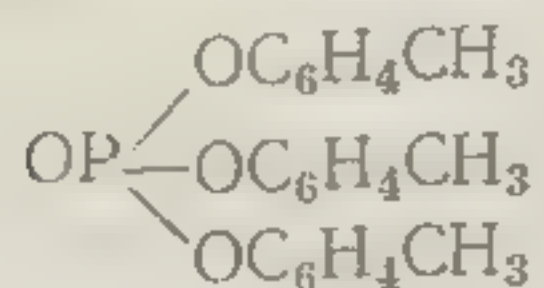
Крезол в дистилляте, полученном после перегонки или отделения от нейтральных масел, присутствующих в заменителях креолина, удастся определить бромометрическим методом. Все три крезола реагируют одинаково с шестью атомами брома [130].

Однако бромометрический метод дает при анализе водных растворов лизола удовлетворительные результаты только при условии применения возможно равных объемов раствора брома и равного избытка, при одинаковой кислотности и близких количествах крезола, т. е. в тех условиях, которые применяются обычно при определении бромных чисел.

Дальнейшие затруднения при определении крезола в лизоле возникли вследствие появившегося в практике использования сырого крезола и лизола, содержащих 20—30% углеводов, пиридин и другие примеси. Здесь приходится применять специальные методы анализа [132].

Описан также упрощенный метод определения крезола в крезоловых мылах [133], в котором крезол и углеводороды извлекают петролейным эфиром после удаления жирных кислот в виде бариевых солей, осаждаемых хлористым барием. Этот метод не всегда дает достаточно точные результаты, но вполне пригоден для фармацевтических целей. Анализ крезолнафтенных мыл см. [133].

ТРИКРЕЗИЛФОСФАТ



В состав товарного трикрезилфосфата входят эфиры всех трех изомеров крезола, из которых особенно ядовит три-*о*-крезилфосфат.

Трикрезилфосфат представляет собой бесцветную маслянистую жидкость без запаха, обладающую в чистом виде голубоватой флуоресценцией. Трикрезилфосфат дает нейтральную реакцию; он не горюч, в воде нерастворим, но смешивается с большинством органических растворителей; т. кип. 430—440°; $d^{20}_4 = 1,179$; $n^{20}_D = 1,561—1,563$.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

0,2 г вещества обрабатывают в пробирке 0,5—1,0 мл этилового спирта и 0,2—0,3 г твердого едкого кали. Нагревают на маленьком пламени до тех пор, пока не испарится большая часть спирта (но не до обугливания). Белый или желтый осадок растворяют в 5—10 мл воды, нагревают быстро до кипения и по охлаждении делят на три части:

1. Подкислив разбавленной серной кислотой (проба на конго), нагревают до кипения. В присутствии трикрезилфосфата появляется характерный запах крезола.

2. После подкисления и нагревания охлаждают и фильтруют. В фильтрате делают испытание на фосфорную кислоту обычным путем с азотной кислотой и молибдатом аммония (положительная реакция может зависеть и от присутствия в веществе фосфатидов).

3. К третьей части приливают несколько капель солянокислого водного раствора *п*-нитрофенилдиазония, обработанного ацетатом натрия. В присутствии трикрезилфосфата раствор тотчас же окрашивается в темнокрасный цвет.

Открытие трикрезилфосфата в пищевых жирах. 5 капель испытуемого масла нагревают с 10 каплями спирта (пригоден и *н*-пропиловый) и 0,1—0,2 г едкого кали до полного омыления, которое сопровождается полным растворением пробы. Раствор после добавления 5 мл воды должен оставаться прозрачным. К раствору приливают диазораствор (приготовление см. ниже); в присутствии трикрезилфосфата появляется более или менее интенсивная красная окраска. Этим способом удастся достаточно убедительно доказать присутствие трикрезилфосфата при содержании его от 0,01% и выше.

Ди а з о р а с т в о р. Раствор 1. 0,1 г *п*-нитроанилина растворяют в смеси из 5 мл соляной кислоты (25-процентной) и 95 мл воды. Раствор 2. Водный 5-процентный раствор нитрита натрия. Непосредственно перед испытанием 10 мл раствора 1 смешивают с 1 мл раствора 2, смесь быстро обесцвечивается, и реактив готов к употреблению. Раствор 1 в склянке из темного стекла может долго сохраняться без изменения, раствор 2 всегда должен быть свежеприготовленным.

Открытие трикрезилфосфата в резиновых пробках и т. п., а также количественное определение см. [134].

ВИЦИНАЛЬНЫЙ *о*-КСИЛЕНОЛ $\text{C}_6\text{H}_3-(\overset{1}{\text{CH}_3})(\overset{2}{\text{CH}_3})(\overset{3}{\text{OH}})$ М.в. 122,16

Иглы из воды или разбавленного спирта; т. пл. 75°; т. кип. 218°. С хлоридом железа (III) дает сине-фиолетовую окраску (стр. 90).

АСИММЕТРИЧНЫЙ *о*-КСИЛЕНОЛ $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{1}{\text{CH}_3})(\overset{2}{\text{CH}_3})(\overset{4}{\text{OH}})$ М.в. 122,16

Иглы из воды; т. пл. 62,5°; т. кип. 225°.

ВИЦИНАЛЬНЫЙ *м*-КСИЛЕНОЛ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)(\text{OH})$ ^{1 3 2} М.в. 122,16

Листочки или плоские иглы; т. пл. 47—49°; т. кип. 203°.

АСИММЕТРИЧНЫЙ *м*-КСИЛЕНОЛ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)(\text{OH})$ ^{1 3 4} М.в. 122,16

Иглы; т. пл. 25—26°; т. кип. 211,5°. Весьма трудно растворим в воде, смешивается со спиртом и эфиром во всех отношениях, растворяется в водных щелочах, смешивается с гептаном, метилгексилкарбинолом и толуолом.

Асимметричный *м*-ксиленол при действии хлорида железа (III) окрашивается в синий цвет, с нитритом натрия в щелочью при нагревании—в желтоватый (стр. 90).

СИММЕТРИЧНЫЙ *м*-КСИЛЕНОЛ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)(\text{OH})$ ^{1 3 5} М.в. 122,16

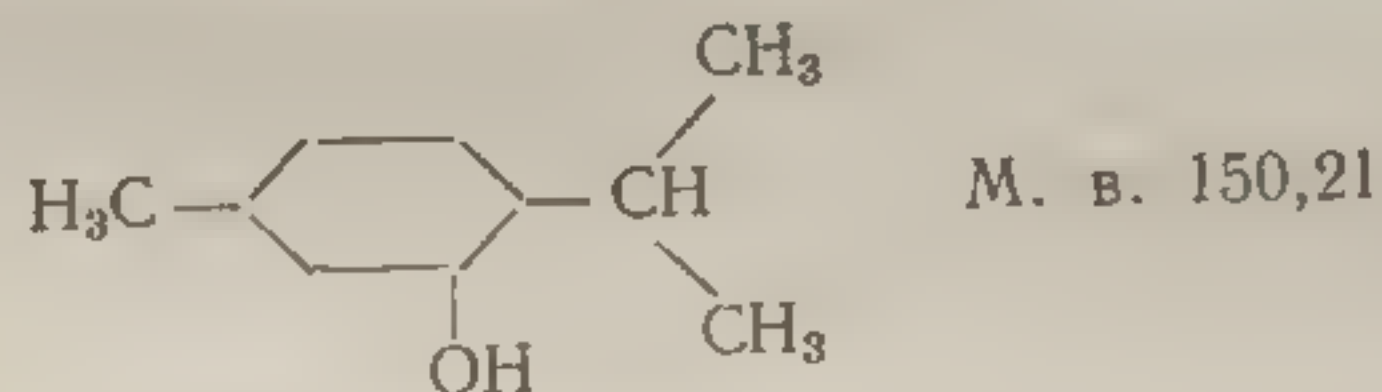
Иглы из воды; т. пл. 64°, т. кип. 219,5°; сублимируется; 1,3,5-ксилилоксиуксусная кислота, т. пл. 143—144°. При действии нитрита натрия и щелочи при нагревании окрашивается в желтоватый цвет (стр. 92).

п-КСИЛЕНОЛ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)(\text{OH})$ ^{1 4 3} М.в. 122,16

Моноклинные призматические кристаллы из смеси спирт—эфир; т. пл. 74,5°; т. кип. 211,5°; сублимируется, растворим в спирте, эфире.

Обзор галоидопроизводных ксиленолов, их важнейшие свойства ■ литературу см. [135].

п-ИЗОПРОПИЛ-*м*-КРЕЗОЛ, ТИМОЛ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$



Тимол—бесцветные гексагональные кристаллы с тимиановым запахом и ароматическим вкусом; т. пл. 50—51°; т. кип. 233—234°; в твердом состоянии тонет в воде, расплавленный всплывает над водой; легко растворим в спирте, эфире, хлороформе, сероуглероде, петролейном эфире и едком натре, плохо растворим в воде (1 : 1000).

Тимилацетат $(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{OCOCH}_3$, жидкость; т. кип. 244,7° (при 757,4 мм), $d^{20}=1,009$; фенилуретан, т. пл. 107—107,5°; α -нафтилуретан, т. пл. 160°.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

С нитритом натрия и серной кислотой тимол дает верхнее кольцо сине-зеленое, нижнее—желто-зеленое, стр. 91; фталениновая реакция, см. стр. 92; индофенольная реакция, см. стр. 92; реакция с нитропруссидом натрия, см. стр. 94. При нагревании тимола с концентрированной серной кислотой и уксусной кислотой смесь окрашивается в красивый красный цвет; предел чувствительности 1 : 1 000 000.

а) 1,3 г тимола растворяют в 2 мл спирта, добавляют незначительное количество сахара и 4 мл концентрированной серной кислоты; смесь окрашивается в красивый красный цвет.

б) Гипохлорит натрия или раствор хлорной извести и аммиак окрашивают тимол в зеленый цвет, переходящий через некоторое время в сине-зеленый и через 4—5 дней—в красный; предел чувствительности 1 : 3 000 [136].

в) Раствор, содержащий тимол, окрашивается в красивый красный цвет при умеренном нагревании после добавления 1 капли раствора едкого кали

и раствора иода в иодистом калии, взятого в таком количестве, чтобы смесь сохраняла желтоватую окраску [137].

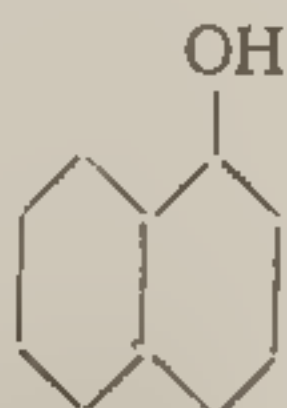
г) При нагревании тимола с концентрированным раствором щелочи и несколькими каплями хлороформа тотчас же появляется фиолетовая окраска, изменяющаяся при встряхивании в фиолетово-красную, заметная в присутствии даже 0,01 г тимола [138].

Реакция Биала. Тимол при действии пентоз дает отчетливое красное кольцо; с глюкозой или лактозой окраска менее интенсивна и исчезает при перемешивании [139].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Тимол превращают под действием брома в дибромтимол, причем выделяются 2 молекулы бромистого водорода. Избыток брома удаляют, действуя иодидом и титруя раствором тиосульфата, а затем определяют бромистый водород, титруя также раствором тиосульфата после добавления иодата и иодида калия [140]. От 1,0 до 0,5 г тимола растворяют в конической колбе с прищипленной пробкой в 1—2 мл четыреххлористого водорода и 100 мл воды. Затем смесь обрабатывают парами брома до тех пор, пока после хорошего перемешивания не будет оставаться значительный избыток брома. Через 30 мин. добавляют 5 мл сероуглерода и тотчас же 5 мл 20-процентного водного раствора иодида калия и титруют иод 0,1 н. раствором тиосульфата; дальнейшее добавление иодида калия не должно вызывать выделения иода, в противном случае титрование продолжают. Приливают 5 мл 2-процентного раствора иодата калия и после хорошего перемешивания продолжают титрование до вторичного обесцвечивания раствора. Дополнительное прибавление иодата и иодида калия не должно вызывать появления окраски. Израсходованное при втором титровании количество тиосульфата соответствует количеству бромистого водорода, образовавшегося при реакции тимола с бромом. Так как 2 молекулы бромистого водорода соответствуют 1 молекуле тимола, то 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 0,00751 г тимола. Определение тимола в эфирных маслах см. [656].

α-НАФТОЛ C₁₀H₈O



М. в. 144,16

α-Нафтол представляет собой бесцветные иглы с фенольным запахом, жгучего вкуса: т. пл. 97°; т. кип. 280°; сублимируется, трудно растворим в воде, легко—в спирте, эфире, бензоле и хлороформе; летуч с водяным паром.

α-Нафтоксиуксусная кислота C₁₂H₁₀O₃, т. пл. 191—192°; α-нафтилацетат C₁₂H₁₀O₂, т. пл. 46°; фенил-α-нафтилуретан, т. пл. 178,5°.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Фталеиновая реакция, стр. 92; реакция с нитропруссидом натрия, стр. 94.

а) Спиртовой раствор α-нафтола при действии хлорида железа (III) окрашивается в фиолетовый цвет; после некоторого стояния окраска исчезает.

б) α-Нафтол растворяют в растворе едкого натра и прибавляют несколько капель формальдегида; через некоторое время (при нагревании тотчас) появляется зеленая окраска, переходящая затем в темносинюю. β-Нафтол этой реакции не дает [141].

в) Водный раствор α -нафтола обрабатывают по каплям раствором гипобромита натрия, приготовленного растворением 5 мл брома в 30 мл насыщенного раствора соды и разбавленного до 100 мл. Появляется фиолетовая окраска. Такая же окраска получается при действии раствора хлорной извести или раствора иода в иодистом калии в присутствии избытка щелочи [142].

β -Нафтол окрашивается ■ желтый до зеленого цвет [143].

г) При нагревании раствора α -нафтола в концентрированном едком кали с небольшим количеством хлороформа смесь окрашивается в быстро исчезающий синий цвет. Кислоты вызывают изменение окраски в красную, позднее переходящую снова в синюю [144].

д) Добавление 10-процентного раствора сульфата меди и свежеприготовленного 10-процентного раствора цианида калия к α -нафтолу, растворенному в возможно малом количестве спирта, вызывает образование фиолетового осадка. β -Нафтол в тех же условиях дает желтый осадок [145].

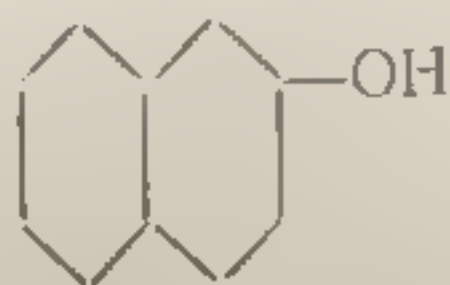
е) К раствору 0,1 г ванилина ■ 2 мл концентрированной серной кислоты добавляют 0,1 г α -нафтола, после перемешивания появляется устойчивая красная окраска. β -Нафтол окрашивается ■ зеленый цвет.

ж) Несколько капель спиртового раствора α -нафтола приливают к 1 мл водного раствора пентозы, глюкозы или лактозы и подслаивают смесь равным объемом концентрированной серной кислоты; появляется темносинее кольцо, ниже которого образуется коричневое кольцо; после перемешивания вся жидкость становится темносиней; разбавление водой приводит к выпадению синего осадка [139].

з) К водному раствору α -нафтола прибавляют в избытке водный раствор хлорамина: появляется фиолетовая окраска, усиливающаяся при нагревании до кипения. β -Нафтол окрашивается в желтый цвет, переходящий при кипячении ■ оранжевый [146].

О количественном определении см. на стр. 106.

β -НАФТОЛ $C_{10}H_8O$



М. в. 144,16

β -Нафтол представляет собой бесцветные блестящие ромбические листочки почти без запаха; т. пл. 122 до 123°; т. кип. 286°; сублимируется в форме листочков. Растворимость такая же, как у α -нафтола.

β -Нафтоксиуксусная кислота $C_{12}H_{10}O_3$, т. пл. 153—154°.

β -Нафтилацетат $C_{12}H_{10}O_2$, т. пл. 70°; фенил- β -нафтилуретан, т. пл. 155°.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

О реакции с нитропруссидом натрия см. на стр. 94.

а) Спиртовый раствор β -нафтола (1 : 5) при действии хлорида железа (III) окрашивается в устойчивый зеленый цвет.

б) Водный раствор β -нафтола окрашивается хлорной известью в слабый желтый цвет [147].

в) Аммиачный водный раствор β -нафтола показывает фиолетовую флуоресценцию.

г) При сплавлении 0,5 г β -нафтола с 12 г хлоральгидрата в течение 10 мин. на кипящей водной бане образуется масса темносинего цвета, растворяющаяся с такой же окраской в спирте.

д) Раствор 0,1 г ванилина в 2 мл серной кислоты с 0,1 г β -нафтола окрашивается в хлорофильно-зеленый цвет с красной флуоресценцией.

Реакция Биала (см. стр. 104). β -Нафтол дает с пентозами темнофиолетовое, с глюкозой—красно-коричневое кольцо, с лактозой окраска неотчетлива.

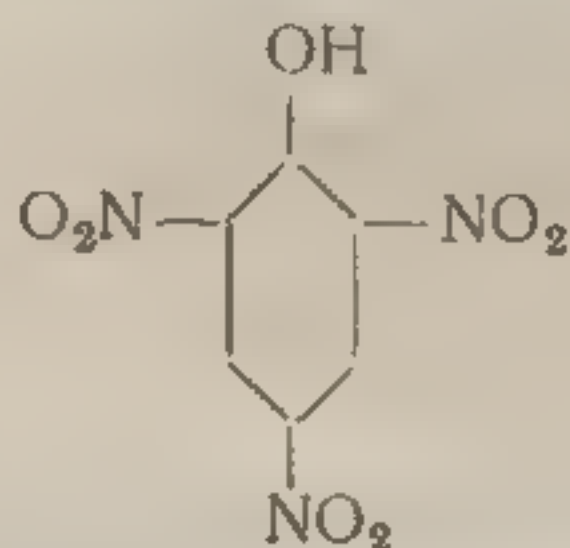
е) 1 мл водного раствора β -нафтола, разбавленный в случае необходимости спиртом, обрабатывают 5 мл ледяной уксусной кислоты, к которой полезно прибавить следы ацетальдегида: после перемешивания подслаивают 5 мл концентрированной серной кислоты. На поверхности раздела слоев появляется сначала желтовато-зеленое, затем коричневое кольцо; после перемешивания вся смесь флуоресцирует: чувствительность пробы 0,001% [148]. α -Нафтол дает светозеленое, фенол и тимол—коричневое кольцо без флуоресценции.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ α - и β -НАФТОЛОВ

Для количественного определения нафтолов используется реакция их с формальдегидом в присутствии соляной кислоты [149]. α -Нафтол дает красно-коричневый осадок α -динафтилкарбинола, а β -нафтол—розоватый α, β -динафтопиран. Эти осадки удается отличить друг от друга, так как α -динафтолкарбинол растворяется в натриевой щелочи с синей окраской.

Ход определения. К 50 мл раствора нафтола прибавляют 20 мл 40-процентного раствора формальдегида и 10 мл концентрированной соляной кислоты и оставляют смесь стоять на водяной бане около 5 час., до тех пор, пока осадок не превратится в крупные хлопья. Осадок собирают на стеклянном фильтре и промывают водой до исчезновения кислой реакции, высушивают при 100° и взвешивают. По весу осадка вычисляют количество нафтола, принимая во внимание, что 1 молекуле α -динафтолкарбинола отвечают 2 молекулы α -нафтола и молекуле динафтопирана—2 молекулы β -нафтола.

2,4,6-ТРИНИТРОФЕНОЛ, ПИКРИНОВАЯ КИСЛОТА $C_6H_3O_7N_3$



М. в. 229,11

Пикриновая кислота кристаллизуется из воды в виде светложелтых блестящих листочков, из эфира—в виде лимонно-желтых столбиков, т. пл. 122°, трудно растворима в воде и эфире, несколько легче—в спирте, хлороформе и петролейном эфире. Водный раствор окрашен в желтый цвет и имеет сильно горький вкус, реакция кислая. Растворы в хлороформе и петролейном эфире бесцветны. Пикриновую кислоту можно титровать нормальным раствором щелочи в присутствии фенолфталеина; растворы пикриновой кислоты окрашивают непосредственно шерсть и шелк в устойчивый желтый цвет, но не окрашивают хлопка. Она дает хорошо кристаллизующиеся соли со щелочами, соединения с органическими основаниями, с алкалоидами, с углеводородами.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Образование изопурпурной кислоты. Водный раствор пикриновой кислоты нагревают до 50—60° с несколькими каплями водного раствора цианида калия; появляется яркая красная окраска. Чувствительность пробы очень велика.

Образование пикраминовой кислоты. Пикриновую кислоту восстанавливают до 4,6-динитро-2-аминофенола, пикраминовой кислоты, окрашенной в крас-

но-коричневый цвет. Для этого водный раствор пикриновой кислоты нагревают с 2—3 каплями раствора едкого натра и 10-процентным раствором виноградного сахара; появляется красно-коричневая окраска. Такая же реакция наблюдается, если раствор пикриновой кислоты обработать 2—3 каплями едкого натра и несколькими каплями раствора сернистого аммония, а затем нагреть.

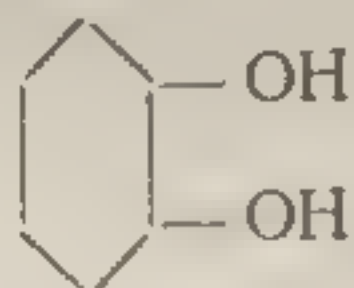
Проба на окрашивание. В 0,1-процентный водный раствор пикриновой кислоты подвешивают несколько нитей (бумажных, шерстяных или шелковых). Нити оставляют на 6—12 час., затем вынимают и основательно промывают водой. Шерстяные и шелковые нити окрашиваются в желтый цвет, бумажные не окрашиваются.

Осаждение сульфатом тетраминмеди. Пикриновая кислота осаждается сульфатом тетраминмеди (II) в виде $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}]_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [150]. Слабый раствор пикриновой кислоты в воде или разбавленном аммиаке обрабатывают примерно 3-процентным водным раствором сульфата тетрамина меди (II). Этот же раствор применяется и для количественного определения. Осадок оставляют на 1—2 часа, затем фильтруют, промывают разбавленным раствором щелочи и высушивают при 50° .

Аммиачные растворы пикриновой кислоты удается прямо титровать раствором сульфата тетраминмеди, так как в точке перехода оранжевая окраска раствора пикрата аммония изменяется в зеленовато-желтую.

ДВУХАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ

o-ДИОКСИФЕНОЛ, ПИРОКАТЕХИН $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$



М. в. 110,11

Пирокатехин кристаллизуется из бензола в виде широких листочков, из воды в виде игл, в виде призм или табличек из лигроина и эфира; т. пл. 105° ; т. кип. 240° . Пирокатехин сублимируется, летуч с водяным паром, легко растворим в воде, спирте и эфире, растворим также в бензоле и лигроине. 100 частей водного, насыщенного при 20° раствора содержат 31,1 части пирокатехина.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

При действии хлорида железа (III) пирокатехин окрашивается в зеленый цвет (стр. 90). При действии нитрита натрия и едкого натра при нагревании образуется кроваво-красная окраска (стр. 91); при действии нитрита натрия и серной кислоты образуются два кольца: верхнее—синее, нижнее—зеленое (стр. 91). О реакции пирокатехина с метаванаднатом натрия и серной кислотой или фосфорномолибденовой кислотой и аммиаком см. на стр. 93. О реакции с нитропруссидом натрия см. на стр. 94.

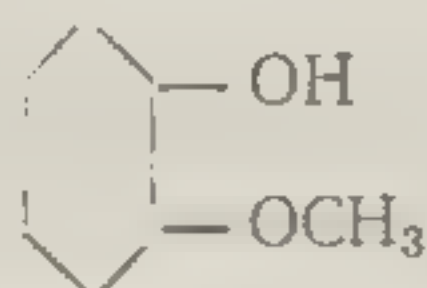
Реакция с метальдегидом [151]. К капле водного раствора пирокатехина прибавляют немного твердого метальдегида и 1 мл 74-процентной серной кислоты и встряхивают до полного растворения; появляется розовая окраска с переходами до красной с фиолетовым оттенком. Предел чувствительности 0,5 γ.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИРОКАТЕХИНА В РЕЗОРЦИНЕ [152]

10 г резорцина растворяют при перемешивании в 100 мл воды в стакане емкостью 400 мл, добавляют 50 мл только что профильтрованного прозрачного 4-процентного раствора ацетата свинца, перемешивают, покрывают

часовым стеклом и оставляют на 3 часа, оберегая от паров сернистых соединений. Затем фильтруют через стеклянный фильтр, наполненный толстым слоем асбеста, промывают 100 мл воды, высушивают в течение 4 час. при 70°, охлаждают и взвешивают. 1 г осадка соответствует 0,349 г пирокатехина.

МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ПИРОКАТЕХИНА, ГВАЯКОЛ $C_7H_8O_2$



М. в. 124,13

Гваякол кристаллизуется в виде призм; т. пл. 28°; т. кип. 205°; трудно растворим в воде, легко—в органических растворителях.

Гваяцилацетат $C_6H_4(OCH_3)OCOSCH_3$, т. кип. 239—241° при 738 мм.

Пикрат гваякола $C_7H_8O_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, оранжево-красные иглы (из воды), т. пл. 80°; *o*-метоксифеноксиуксусная кислота $C_6H_4(OCH_3)OCH_2COOH$, т. пл. 115—116°; гваяколкарбонат, дуотал $[C_6H_4(OCH_3)O]_2CO$, т. пл. 86°.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Гваякол восстанавливает аммиачный раствор окиси серебра до металлического серебра, особенно при нагревании.

б) При нагревании гваякола с азотной кислотой (уд. вес 1,46) появляется яркая красная окраска; окрашенный продукт растворим в воде, спирте, хлороформе и эфире; из эфирного раствора при выпаривании выпадает в виде маленьких блестящих коричневых кристаллов. В водных растворах гваякола после прибавления азотной кислоты появляется красная окраска, быстро переходящая через оранжевую в желтую и тем быстрее, чем разбавленнее раствор; чувствительность реакции 0,25 мг [153].

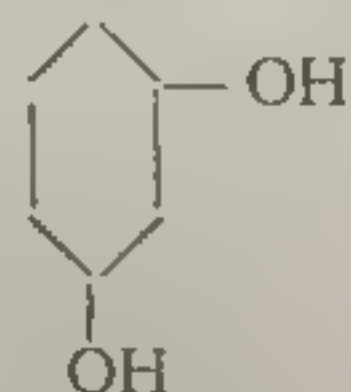
в) *Цветные реакции с хлоридом железа (III)* [154]. Гваякол в количестве 0,01 г, растворенный в 0,5 мл спирта, при действии одной капли раствора хлорида железа (III) окрашивается в изумрудно-зеленый цвет, бледнеющий при подслаивании 1 мл концентрированной серной кислоты, причем сохраняется зеленое кольцо; после перемешивания окраска восстанавливается.

0,5—0,1 г гваякола, растворенного в 0,5 мл спирта, каплей раствора хлорида железа (III) окрашивается не в зеленый, а в глубокий синий цвет.

Если к 0,01 г гваякола прибавить 1 каплю хлорида железа (III) и 1 мл концентрированной серной кислоты, то уже без нагревания появляется тотчас же сине-зеленая окраска.

г) Прибавление к раствору 0,01 г гваякола в 0,05 мл спирта капли раствора формальдегида и 1 мл серной кислоты вызывает тотчас появление глубокой фиолетовой окраски.

m-ДИОКСИБЕНЗОЛ, РЕЗОРЦИН $C_6H_6O_2$



М. в. 110,11

Бесцветные или слегка окрашенные кристаллы со слабым специфическим запахом и сладким жгучим вкусом; т. пл. 110—111°; т. кип. 276°. Резорцин растворим в 1 части воды и 1 части этилового спирта, легко растворим в эфире и глицерине, трудно растворим в хлороформе и сероуглероде.

Диацетат $C_6H_4(OCOSCH_3)_2$, жидкость, т. кип. 278°; дибензоат $C_6H_4(OCOC_6H_5)_2$, т. пл. 117°.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Хлорид железа (III) окрашивает резорцин в фиолетовый цвет (стр. 90). При действии нитрита натрия и серной кислоты образуются два кольца: верхнее—красное и нижнее—изумрудно-зеленое (стр. 91).

О реакциях с ванадатом аммония и серной кислотой, с фосформолибденовой кислотой и аммиаком см. на стр. 93, 94. О реакции с нитропруссидом натрия см. на стр. 94.

а) Раствор резорцина дает с основным ацетатом свинца белый осадок.

б) При осторожном нагревании 0,05 г резорцина с 0,1 г винной кислоты и 10 каплями серной кислоты смесь окрашивается в темный карминово-красный цвет.

Что касается других фенолов, то α -нафтол дает темнокоричневую, β -нафтол—зеленую, сам фенол коричневатую-красную и флороглюцин темнокарминово-красную окраску, переходящую в коричневую.

в) 0,1 г резорцина нагревают с 0,1 г фталевого ангидрида и 1 мл концентрированной серной кислоты до появления паров серной кислоты; смесь по охлаждении выливают в 500 мл раствора, содержащего в избытке едкий натр; появляется интенсивная желто-зеленая флуоресценция (флуоресцеин).

г) При нагревании резорцина, присутствующего даже в виде следов, с несколькими каплями азотной кислоты (уд. вес 1,46) появляется глубокая красная окраска. Из окрашенного раствора после осторожного выпаривания при охлаждении выпадают мелкие красно-коричневые иголки, растворимые в воде, спирте, эфире и хлороформе [153].

д) Разбавленный раствор резорцина (около 1 мг на 50 мл воды) при встряхивании с 5 мл разбавленного аммиачного раствора нитрата кобальта окрашивается в темнозеленый цвет [155]. Фенол не окрашивается. Пирокатехин, гидрохинон и пирогаллол окрашиваются в коричневый цвет. Следует по возможности избегать доступа воздуха.

е) Раствор 0,2 г резорцина в 5 мл эфира приливают на поверхность насыщенного аммиачного раствора хлорида цинка, взятого в количестве 5 мл. Постепенно появляется синяя окраска [156].

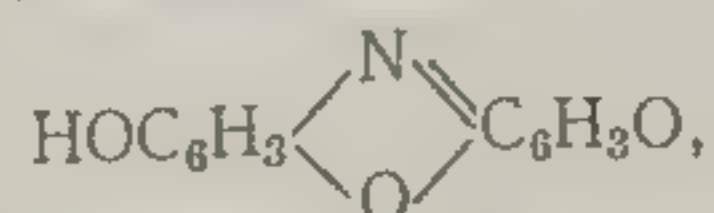
ж) Насыщенный раствор хлорида цинка окрашивает резорцин после добавления аммиака в сине-зеленый цвет; при подкислении азотной кислотой появляется красная окраска. Эфир извлекает только красный, но не извлекает зеленого красителя [157].

з) Раствор резорцина в серной кислоте, прибавленный по каплям к смеси равных объемов 0,1 н. хинной и серной кислот, при нагревании показывает зеленую флуоресценцию и полосу поглощения в зеленой части спектра [158].

и) При нагревании нескольких кристалликов резорцина, растворенных в растворе едкого натра (0,1 : 50), с несколькими каплями хлороформа весьма скоро появляется интенсивная красная окраска. Вместо хлороформа можно применять бромформ, хлоральгидрат или бромальгидрат [159].

к) При нагревании резорцина с формальдегидом и соляной кислотой весьма быстро образуются белые хлопья. Последние растворяются в концентрированной серной кислоте с карминово-красной окраской, изменяющейся при разбавлении водой в оранжевую, а при действии щелочей—в красную [160].

л) Реакция образования резорифина



применяемая для доказательства присутствия нитратов, нитритов и нитрозилсерной кислоты, может быть использована и для открытия резорцина. Эта краска получается при действии нитрозилсерной кислоты на резорцин, растворенный в концентрированной серной кислоте с промежуточным образованием

нитрорезорцина и замыканием кольца в соответствующем индофеноле. Резорфин растворяется с фиолетовой окраской в концентрированной серной кислоте, а в щелочных фиолетово-красных растворах показывает желто-красную флуоресценцию. Образуется также при нагревании резорцина с нитробензолом и серной кислотой [161].

Возможно малое количество испытуемого вещества нагревают с нитробензолом и концентрированной серной кислотой до появления паров двуокиси серы или до появления фиолетовой окраски жидкости. По охлаждении разбавляют водой и нейтрализуют содой [162].

Желто-оранжевая флуоресценция появляется и в том случае, если вместо нитробензола применять *p*-нитроанилин, *o*-нитротолуол или α -нитрозо- β -нафтол. Флуоресценцию рекомендуют наблюдать не при дневном свете, а в свете кварцевой аналитической лампы и лучше всего на капиллярных полосках бумаги [163].

К капле водного раствора пробы, содержащей резорцин, прибавляют немного пирокатехина, разбавляют водой до 2 мл, затем вносят каплю 0,33 н. раствора едкого натра, перемешивают и на некоторое время оставляют в покое. В присутствии резорцина сначала появляется быстро исчезающая сине-зеленая окраска. Затем на поверхности начинает появляться характерная розовато-красная окраска с переходами до фиолетовой, постепенно спускающаяся вниз и усиливающаяся [151].

Открытие резорцина в присутствии фенола [164]. Диазотированная 1-амино-4-оксибензол-3,5-дисульфокислота дает реакцию сочетания с резорцином и не реагирует с фенолом [164]. При помощи этой реакции удастся доказать присутствие резорцина в смеси с фенолом. 10 мл исследуемого раствора, содержащего 0,1—1,0% фенола, обрабатывают 1—2 каплями 1,0—2,0-процентного раствора диазотированной 1-амино-4-оксибензол-3,5-дисульфокислоты и 2—3 каплями концентрированного аммиака. В присутствии резорцина появляется оранжево-желтая окраска. Чувствительность пробы—0,01 мг резорцина в литре раствора.

Для количественного определения рекомендуется метод, основанный на конденсации с фурфуролом, описанный при флороглюцине (см. стр. 113) [165].

p-ДИОКСИБЕНЗОЛ, ГИДРОХИНОН $C_6H_6O_2$



М. в. 110,11

Гидрохинон диморфен сублимируется в моноклинных листочках и кристаллизуется из растворов в виде гексагональных призм; т. пл. 170,3°; т. кип. 285°; легко растворим в воде, спирте и эфире. Ацетат свинца осаждает гидрохинон только в присутствии аммиака (см. ниже). Гидрохинон при окислении дает хинон с промежуточным образованием хингидрона.

Гидрохинондиацетат $C_6H_4(OCOSCH_3)_2$, т. пл. 123°; гидрохинондибензоат $C_6H_4(OCOC_6H_5)_2$, т. пл. 199°.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

При действии хлорида железа (III) гидрохинон окрашивается в синий цвет (см. стр. 90). При действии нитрата натрия и щелочи при нагревании образуется желто-коричневая окраска (см. стр. 91); при действии нитрита натрия и серной кислоты получается зеленое кольцо (см. стр. 91). Реакция с ванадатов аммония и серной кислотой, а также с фосфорномолибденовой кислотой и аммиаком изложена на стр. 93, 94. О реакции с нитропруссидом натрия см. стр. 94. Гидрохинон из водных растворов не осаждается ни ацетатом свинца, ни основным ацетатом свинца (отличие от пирокатехина и резорцина).

а) Если смешать несколько частиц карбоната калия с несколькими кристаллами гидрохинона, то тотчас же появляется бледная синяя окраска [166], постепенно темнеющая и достигающая тона индиго или берлинской лазури. Поверхность кристаллов приобретает желтовато-зеленый металлический блеск; в проходящем свете можно наблюдать красивую синюю окраску. Через несколько часов окраска становится темнокоричневой. Вода, спирт и аммиак разрушают синюю окраску, образуя желтый раствор, понемногу принимающий коричневый цвет; при действии эфира смесь обесцвечивается и масса становится белой. При нагревании продукт разлагается.

б) Водный раствор гидрохинона восстанавливает нитрат серебра при обычной температуре, раствор Фелинга—при нагревании [167], а также феррицианид калия—до ферроцианида. Эта реакция положена в основу весьма чувствительной пробы на присутствие гидрохинона, так как образующийся ферроцианид легко может быть обнаружен в виде медной соли. Гидрохинон растворяют в воде, слегка подкисленной уксусной кислотой, вливают несколько капель очень разбавленного раствора феррицианида калия, хорошо перемешивают и вливают несколько капель раствора сульфата меди. Присутствие гидрохинона становится заметным по появлению красной окраски или осадка.

в) Хлорид железа (III), добавленный в незначительном количестве, окрашивает водный раствор гидрохинона в синий цвет, дальнейшее прибавление реагента вызывает исчезновение окраски и появление мелких кристаллических листочков с зеленым отливом (хингидрон).

г) Реактив Милона осаждает из раствора гидрохинона на холоду аморфный желтый зернистый осадок, при нагревании приобретающий кирпично-красный оттенок [168].

В отличие от гидрохинона из раствора резорцина на холоду и при нагревании выделяются желто-коричневые хлопья.

д) Небольшое количество кристаллов гидрохинона вносят в раствор нескольких миллиграммов сульфата меди в 5 мл воды, добавляют 1 каплю 0,01 н. соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане. Примерно через 1 мин. появляется синяя окраска [169].

е) К нескольким каплям водного раствора гидрохинона добавляют флороглюцин, растворенный в нескольких каплях воды, и вносят каплю 0,5 н. раствора едкого натра. В присутствии гидрохинона тотчас появляется желтая окраска с переходами до оранжево-красной. Светлооранжевую или желтую окраску удастся заметить даже при содержании гидрохинона 1 γ.

Д КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Окисление гидрохинона иодом протекает количественно в растворах дифосфата или ацетата натрия по уравнению



1 эквивалент иода соответствует 0,5 моля гидрохинона (см. стр. 129).

Гидрохинон может быть очень точно оттитрован раствором церата [170].

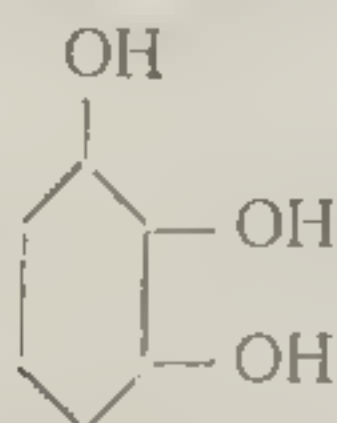
Об определении гидрохинона в жирных маслах см. [171].

Определение гидрохинона в присутствии резорцина и других фенолов. Бромометрическое и иодометрическое определение резорцина и гидрохинона в отдельности не представляют затруднений [172]. Но для определения резорцина в присутствии гидрохинона и других фенолов приведенные способы не могут, конечно, быть применены без существенных изменений. По Воточеку и Потмешилу [172], резорцин удастся отделить, конденсируя его с фурфуролом и взвешивая продукт конденсации, но такое определение неточно, потому что и другие фенолы, такие как пирокатехин, флороглюцин и т. д., также дают осадки с фурфуролом.

Метод [173] определения гидрохинона в присутствии других фенолов основан на окислении 10-процентным раствором хлорида железа (III) до бензохинона и иодометрическом определении последнего (см. стр. 129). Известные трудности представляет выделение образовавшегося бензохинона из реакционной смеси; при удалении эфира из эфирного раствора теряется, согласно Виланду, от 20 до 25% хинона. Поэтому было предложено [173] извлекать бензохинон хлороформом или бензолом и титровать непосредственно в этом же растворе, добавив 10-процентный раствор иодистого калия и серную кислоту.

ТРЕХАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ

1, 2, 3-ТРИОКСИБЕНЗОЛ. ПИРОГАЛЛОЛ $C_6H_3O_3$



М. в. 126,11

Пирогаллол представляет собой бесцветные блестящие иглы или листочки, т. пл. 131° ; 1 часть пирогаллола растворяется в 1,7 части воды, 1,5 части спирта и 1,2 части эфира; трудно растворим в бензоле, хлороформе и сероуглероде. Водный раствор пирогаллола имеет кислую реакцию.

Триметиловый эфир пирогаллола $C_6H_3(ONH_3)_3$, ромбические иглы из разбавленного спирта; т. пл. 45° ; т. кип. 241° (испр. 760 мм); легко растворим в эфире, спирте и бензоле. Пирогаллолтриацетат $C_6H_3(OCOCH_3)_3$, кристаллы, т. пл. 165° .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

О реакции с нитропруссидом натрия см. стр. 94.

а) Водный раствор пирогаллола окрашивается при действии хлорида железа (III) в коричнево-красный, свежеприготовленного раствора сульфата железа (II)—в синий и раствора нитрата серебра—в черный цвет.

б) В растворе пирогаллола при действии серной кислоты и спиртового раствора винной кислоты образуется слабая фиолетовая окраска, исчезающая при добавлении воды. Реакция становится более отчетливой, если вместо винной кислоты применять молочную; в этом случае появляется оранжево-красная окраска, с переходами до кроваво-красной, не исчезающая после добавления воды [174].

в) Если пробу, содержащую лишь следы пирогаллола, нагреть до кипения с 1 мл концентрированной уксусной кислоты и 3—5 каплями формальдегида и к прозрачной смеси добавить несколько капель дымящей серной кислоты, то тотчас появляется интенсивная вишнево-красная окраска, которая после разбавления достаточным количеством уксусной кислоты переходит в чисто красную. Предел чувствительности 1 : 100 000 [175].

г) Водный раствор пирогаллола образует с раствором нитрата висмута, содержащим немного соляной кислоты, желтый кристаллический осадок [176].

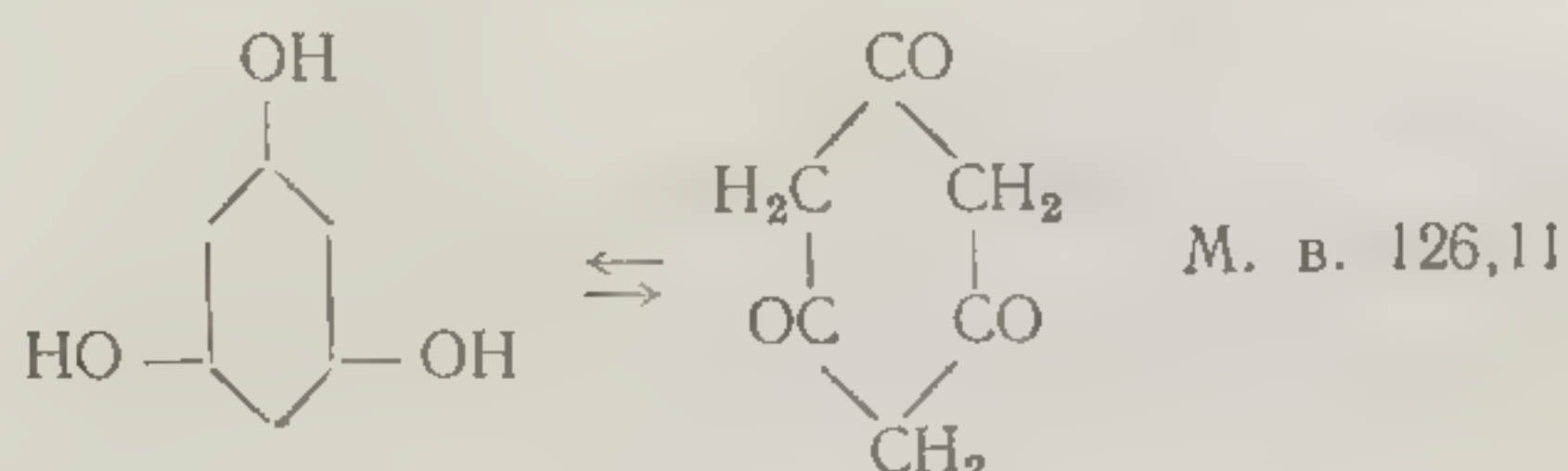
д) 0,1-процентный раствор окиси осмия (IV) вызывает в концентрированных растворах пирогаллола появление черной, а в разбавленных растворах—красновато-фиолетовой окраски (образование комплексного соединения), интенсивность которой пропорциональна содержанию пирогаллола. Галлотаннин и галловая кислота дают такие же окраски [177].

е) Смесь хлорида железа (III) и феррицианида калия окрашивается при действии пирогаллола в синий цвет, так как железо восстанавливается до хлорида железа (II) [178].

ж) Несколько кристаллов пирогаллола при действии 5 мл 10-процентного раствора фосфорномолибденовой кислоты окрашиваются в темнозеленый цвет, переходящий после добавления аммиака в темносиний.

В сильно разбавленных растворах пирогаллола появляется лишь коричневая окраска (стр. 94).

1, 3, 5-ТРИОКСИБЕНЗОЛ, ФЛОРОГЛЮЦИН $C_6H_6O_3$



Флороглюцин кристаллизуется с 2 молекулами воды в виде больших призм, выветривающихся на воздухе; при 100° теряет всю воду, затем плавится или сублимируется при 218° . Флороглюцин имеет слегка кислый вкус и легко растворим в воде, спирте и эфире. Реагирует в таутомерной форме как трикетон и дает с гидроксиламином триоксим.

Флороглюцинетриацетат $C_6H_3(OCOCH_3)_3$, т. пл. 105° .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Водный раствор флороглюцина окрашивается хлоридом железа (III) в фиолетово-синий цвет.

С ацетатом свинца флороглюцин дает лишь незначительный осадок.

а) Прибавление к раствору флороглюцина нитрата анилина или толуидина и нитрата калия вызывает появление киноварно-красной окраски через промежуточные желтую и оранжевую (подобные цветные реакции дают нафтолы и другие фенолы).

б) Флороглюцин окрашивается ванилином и дымящей соляной кислотой в интенсивный красный цвет; 1-процентный раствор ванилина нагревают с 0,01 г флороглюцина и 0,5 мл дымящей соляной кислоты в течение 3 мин. до 90° (красная окраска). О подробностях реакции см. [179, 180].

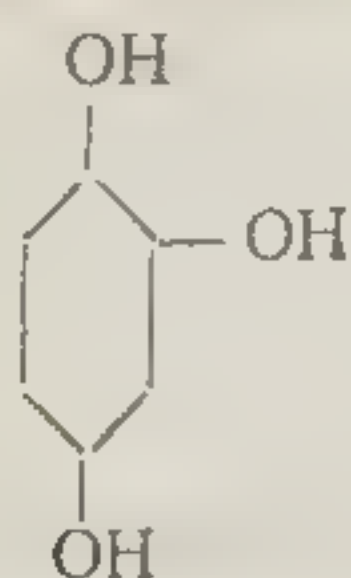
в) 0,5 г *p*-диметиламинобензальдегида растворяют в 8,5 г концентрированной серной кислоты и разбавляют 8,5 г воды [180]. Этот реактив мгновенно окрашивает водноспиртовые разбавленные растворы флороглюцина в розовый цвет, быстро переходящий в красный, с образованием красного осадка. Окрашивание свойственно также резорцину и тимолу при высоких концентрациях и при нагревании—орцину. Пирокатехин, α - и β -нафтолы и гидрохинон не реагируют [113].

г) Флороглюцин дает продукт конденсации с фурфуролом; эта реакция пригодна как для качественного, так и количественного определения флороглюцина.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Флороглюцин растворяют в 100 мл 12-процентной соляной кислоты и добавляют примерно трехкратное количество фурфурола; при этом образуется черно-зеленый осадок, который после 24-часового стояния собирают в тигле для фильтрования на бумажном фильтре, промывают водой до исчезновения реакции на хлор и высушивают в сушильном патроне в атмосфере водорода при $102\text{--}105^\circ$. 1 г продукта конденсации соответствует 0,5958 г флороглюцина, содержащего воду.

Фенол, гидрохинон и пирокатехин конденсируются с фурфуролом с трудом; наоборот, резорцин, крезолы, ксиленолы, пирогаллол, орцин и дирезорцин—легко. Флороглюцин удается с достаточной точностью определить в присутствии фенола и гидрохинона [165] (см. стр. 110).

1, 2, 4-ТРИОКСИБЕНЗОЛ. ОКСИГИДРОХИНОН $C_6H_4O_3$ 

М. в. 126,11

1,2,4-Оксигидрохинон плавится при $140,5^\circ$, очень легко растворим в воде и эфире; водные растворы быстро темнеют. При действии хлорида железа (III) окрашивается в темный зеленовато-коричневый цвет.

Кристаллы оксигидрохинона окрашиваются при действии 10-процентного раствора фосфорномолибденовой кислоты в черно-синий цвет, переходящий после добавления аммиака в синий (см. стр. 94).

ЛИТЕРАТУРА

1. Meijer Th. M., Rec. trav. chim. Pays-Bas, 52, 387 (1934); Z. analyt. Chem., 103, 61 (1935).
2. Reichstein T., Helv. Chim. Acta, 9, 799 (1926).
3. Kuhn R., Roth H., Ber., 66, 1274 (1933).
4. Церевитинов Ф. С., Исследование применения магнийорганических соединений для изучения структуры, Петербург, 1911 г.; Труды органической лаборатории, III, 24 (1907); V, 15 (1908); VI, 24 (1910); Ber., 40, 2026 (1907); 41, 2223 (1908); 48, 3590 (1910).
5. Flaschenträger B., Z. physiol. Chem., 146, 219 (1928); Mikrochemie, Pregel-Festschrift, 1929, 87; Нидерль Дж., Нидерль Ф., Количественный микрохимический анализ органических соединений, Госхимиздат, 1949.
6. Dieckmann, Hoppe, Stein, Ber., 37, 4627 (1904); Claisen, Ann., 418, 82 (1918); Vallée, Ann. chim. phys., (8) 15, 331 (1908).
7. Herzog J., Ber., 40, 1831 (1907).
8. Herzog J., Hancu, Ber., 41, 638 (1908).
9. Neave G. B., Analyst, 34, 346 (1909); Z. analyt. Chem., 51, 504 (1912).
10. Verley A., Bölsing F., Ber., 34, 3354 (1901); Freed M., Wynne A. M., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 8, 27 (1936); ref. Z. analyt. Chem., 117, 424 (1939).
11. Sabetay S., Naves V. R., Ann. chim. anal. appl., [3] 19, 35 (1937); ref. Z. analyt. Chem., 120, 275 (1940).
12. Rosenthaler L., Arch. Pharmaz., 244, 373 (1906).
13. Wienhaus H., Ber., 47, 322 (1914); 56, 1648 (1923).
14. Denigés G., Compt. rend., 126, 1277 (1898); Zbl., I, 1310 (1898).
15. Denigés G., Compt. rend., 126, 1145 (1898); Zbl., I, 166 (1898).
16. Sabetay S., Compt. rend., 203, 1164 (1936).
17. Murahashi Sh., Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 30, 272 (1936); ref. Zbl., I, 1743 (1937).
18. Weber H., Koch W., Chemiker-Ztg., 57, 73 (1933); Z. analyt. Chem., 95, 292 (1933).
19. Whitmore W. F., Lieber E., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 7, 127 (1935); ref. Chemiker-Ztg., 62, 376 (1938); Meyer W., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 78, 669 (1937).
20. Fendler, Mannich, Apotheker-Ztg., 20, 794 (1905).
21. Pfyl, Reif, Hanner, Chemiker-Ztg., 45, 1220 (1921).
22. Schenk H., Pharmaz. Ztg., 84, 94 (1948).
23. Olszewski, Am. J. Pharm., 96, 583 (1914); Z. analyt. Chem., 71, 263 (1927).
24. Hasse P., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 61, 177 (1920).
25. Lindner A. F., Brieskorn C. H., Pharmazie, 2, 542 (1947).
26. Mohr O., Mikrochem., 8, 154 (1930); Vorländer J., Z. analyt. Chem., 77, 241 (1929).
27. Semichon L., Flanzu M., Ann. fals. fraudes, 24, 80 (1931).
28. Eegriwe E., Mikrochim. Acta, 2, 329 (1937).
29. Autenrieth, Arch. Pharmaz., 258, 1 (1920).
30. Opfer-Schaum R., Apotheker-Ztg., 57, 277 (1942).
31. Sabalitscka, Arch. Pharmaz., 257, 210 (1919); Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 61, 78 (1920).

32. Fischer W. M., Schmidt A., Ber., 57, 693 (1924); Ender W., Z. angew. Chem., 47, 227 (1934); Skrabal R., Z. analyt. Chem. 222 (1940).
33. König W., Chemiker-Ztg., 36, 1025 (1912).
34. Blank O., Finkenbeimer H., Ber., 39, 1326 (1906).
35. Stamm H., Z. angew. Chem., 47, 791 (1934).
36. Lapp H., Reimers H., Z. analyt. Chem., 128, 290 (1948).
37. Lieben A., Ann. Chem. Suppl., 7, 218 (1870).
38. Emich, Mayrhofer, Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte, 1928, S. 79; Степанов, Судебная химия, Медгиз, 1951, стр. 88; Autenrieth-Bauer, Ausmittlung der Gifte, 6 Aufl., Leipzig—Dresden, 1943, S. 52.
39. Коренман И. М., Z. analyt. Chem., 93, 335 (1933).
40. Kunz R., Z. analyt. Chem., 59, 302 (1920).
41. Berthelot M., Compt. rend., 73, 496 (1871); Z. analyt. Chem., 11, 93 (1872).
42. Розман Б., ЖПХ, 2, 191 (1928).
43. Martin, Ann. fals. fraudes, 23, 154 (1930); Z. analyt. Chem., 84, 66 (1931).
44. Semichon L., Flanzky M., Ann. chim. anal. appl., 11, 195 (1929); Z. analyt. Chem., 81, 330 (1930).
45. Kostuk E., Bull. assoc. chimistes suc. dist., 47, 231 (1930); Z. analyt. Chem., 91, 214 (1933).
46. Niederl J. B., Witmann B., Z. analyt. Chem., 86, 65 (1931).
47. Widmark, Biochem. Z., 131, 437 (1922).
48. Flotow E., Nauenburg, Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 77, 580 (1936).
49. Heiduschka A., Flotow E., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 74, 329 (1933).
50. Flotow E., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 77, 332 (1936).
51. Hinsberg H., Chemiker-Ztg., 62, 145 (1938).
52. Friedemann, Klaas, J. biol. Chem., 115, 47 (1937).
53. Krazt B., Plomböck E., Chemiker-Ztg., 62, 148 (1938).
54. Heiduschka A., Steulemann, Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 77, 405 (1936).
55. Noetzel, Z. Unters. Lebensmittel, 64, 268 (1932).
56. Boehm, Bodendorf, Arch. Pharmaz., 268, 249 (1930).
57. Reif G., Z. Unters. Lebensmittel, 55, 204 (1928); Z. analyt. Chem., 77, 73 (1929).
58. Rae J., Pharmaceutical J., 116, 630 (1926); Z. analyt. Chem., 72, 392 (1927).
59. Boehm, Bodendorf, Arch. Pharmaz., 268, 258 (1930).
60. Cassar H. A., Ind. Eng. Chem., 19, 1061 (1927); Z. analyt. Chem., 92, 47 (1933).
61. Kamarowsky, Chemiker-Ztg., 27, 807 (1903); Ekkert, Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 69, 289 (1928); 68, 577 (1927); Коренман И. М., ЖПХ, 4, 940 (1931).
62. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 66, 599 (1925).
63. Glimm E., Z. Unters. Lebensmittel, 55, 173 (1928).
64. Leithe W., Z. Unters. Lebensmittel, 72, 351 (1936).
65. a) Gildemeister E., Hoffmann Fr., Die ätherischen Öle, B I, Leipzig, 1931, S. 447; 6) ibid., S. 756.
66. Gildemeister E., Hoffmann Fr., Die ätherischen Öle, B. III, Leipzig, 1928, S. 813.
67. Callaway J., jun., Reznick G., J. Assoc. Official Agr. Chemists, 16, 285 (1933); Z. analyt. Chem., 103, 60 (1935).
68. Carletti O., Boll. chim. farmac., 71, 139 (1931); Z. analyt. Chem., 103, 464 (1935).
69. Scheunemann B., Pharmazie, 2, 454 (1947).
70. Kuntze K., Pharmaz. Ztg., 83, 424 (1947).
71. Middleton, Analyst, 59, 522 (1934); ref. Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 76, 121 (1935).
72. Warshowsky B., Elving Ph. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 253 (1946); ref. Zbl., I, 252 (1947).
73. Reif G., Pharmazie, 4, 110 (1949).
74. Pritzker G., Jungkunz R., Z. Unters. Lebensmittel, 60, 484 (1930); Ann. fals. fraudes, 24, 139 (1931); Z. analyt. Chem., 84, 367 (1931).
75. Brockmann M. C., Werkmann C. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 5, 206 (1933); ref. Z. analyt. Chem., 97, 215 (1934).
76. van Niel C. N., Biochem. Z., 187, 472 (1927).
77. Messatsch C., Pharmaz. Ztg., 83, 424 (1947); 84, 357 (1948).
78. Schmidt A., Marczinke G., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 88, 203, 236 (1949).
79. Denigés G., Compt. rend., 148, 570 (1909).
80. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 72, 85 (1931); 73, 339 (1932).
81. Hager, Pharmaz. Praxis, Erg.-Bd., 1883, S. 487.

82. Senier, Löwe, Z. analyt. Chem., 20, 263 (1881).
83. Fischer E., Tafel, Ber., 20, 3384 (1887).
84. Neuberg C., Mandel J. A., Ztschr. Verb. Dtsch. Zuckerind., 1916, S. 4; Z. analyt. Chem., 56, 407 (1912).
85. Alber, Mikrochemie, 7, 21 (1929); Denigés G., Compt. rend., 148, 572 (1909).
86. Eegriwe E., Z. analyt. Chem., 100, 31 (1935).
87. Täufel K., Thaler H., Pharmaz. Ztg., 79, 341 (1934); Z. analyt. Chem., 95, 235 (1933).
88. Kolthoff I. M., Pharmac. Weekblad, 61, 1497 (1924).
89. Feigl F., Anger V., Frehden O., Mikrochemie, 15, 9, 12 (1934); Z. analyt. Chem., 119, 146 (1940).
90. Kröllner E., Dtsch. Lebensm.-Rundschau, 1949, S. 46.
91. Fachini, Chem. Trade Journ., 73, 127 (1923); Z. analyt. Chem., 68, 66 (1926).
92. Strebing R., Streit J., Z. analyt. Chem., 64, 136 (1924).
93. Zeisel S., Fanto, Z. landw. Vers.-Anst. Öst., 4, 977 (1901); 5, 729 (1902).
94. Flaschenträger B., Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 1920, 89.
95. Bruchhausen T., Z. Unters. Lebensmittel, 68, 32 (1934).
96. Stamm H., Z. angew. Chem., 47, 791 (1934).
97. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 69, 433 (1928).
98. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 73, 339 (1932).
99. Badreau J., Z. analyt. Chem., 78, 148 (1929).
100. Wagenaar M., Pharm. Weekbl., 1911, 947; Smith J., Chem. Weekblad, 10, 804 (1913); Z. analyt. Chem., 53, 473 (1914).
101. Weinland, Binder, Denzel, Ber., 45, 148, 1113 (1912); 46, 874 (1913); 47, 737 (1914).
102. Castiglioni A., Gazz. chim. Ital., 62, 1065 (1932); Z. analyt. Chem., 90, 427 (1932).
103. Rodillon, Z. analyt. Chem., 68, 255 (1925).
104. Ware A. H., Analyst, 50, 384 (1925); Z. analyt. Chem., 78, 233 (1929).
105. Csell, Z. analyt. Chem., 55, 417 (1916).
106. Formanek, Knop, Z. analyt. Chem., 56, 273 (1917).
107. Rosenthaler L., Pharm. Acta Helv., 14, 218 (1939); ref. Zentralhalle Deutschl., 81, 416 (1940).
108. Jacquemin, Arch. Pharmaz., 208, 47 (1876).
109. Pool, Pharm. Weekbl., 40, 1101 (1903).
110. Parry W., G. Farmac. Chim. Sci. affini, 72, 245 (1924); Zbl. I, 692 (1924).
111. Brauer K., Ruthsatz, Chemiker-Ztg., 50, 552 (1926); Z. analyt. Chem., 78, 234 (1929).
112. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 67, 566 (1926); Z. analyt. Chem., 78, 235 (1929).
113. Joachimowitz M., Biochem. Z., 82, 324 (1917).
114. Clara, Z. wiss. Mikroskopie und mikroskop. Techn., 51, 316 (1935) Kontó, Mikrochemie, 19, 214 (1936); Z. analyt. Chem., 112, 79.
115. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 75, 49, 50 (1934).
116. Koelsch C. F., J. Am. Chem. Soc., 53, 304 (1931); Z. analyt. Chem., 84, 472 (1931).
117. Baines H., J. Chem. Soc., 121, 2810 (1922); Zbl., I, 746 (1923).
118. Eegriwe E., Mikrochemie, 23, 143 (1937).
119. Poethke W., Pharmazie, 3, 69 (1948).
120. Meinck F., Horn M., Z. angew. Chem., 47, 625 (1934); Könen H., Z. analyt. Chem., 128, 127 (1948).
121. Hilpert S., Gille R., Z. angew. Chem., 46, 326 (1933).
122. Münch W., Z. analyt. Chem., 98, 107 (1934).
123. Bellini, Grassi, Gazz. chim. Ital., 43, II, 712 (1913).
124. Potter, Williams, J. Soc. Chem. Ind., 51, 59T (1932); Z. analyt. Chem., 93, 237 (1933).
125. Düll H., Arch. Pharmaz., 274, 283 (1936).
126. Sage C. E., Fleck H. R., Analyst, 57, 567 (1932).
127. Quist W., Z. analyt. Chem., 65, 289 (1924).
128. Quist W., Z. analyt. Chem., 68, 257 (1926).
129. Pharmaz. Ztg., 69, 179 (1924).
130. Dankworth P. W., Siebler G., Arch. Pharmaz., 264, 439 (1926); Z. analyt. Chem., 78, 226 (1929).
131. Järvinen K. K., Z. analyt. Chem., 71, 108 (1927).
132. Järvinen, Z. analyt. Chem., 73, 446 (1928).
133. Kogan G., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 69, 530, 681 (1928).
134. Tschirch E., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 88, 337 (1949); Martinus J., Pharmazie, 4, 67 (1949).

135. Hic
136. Ha
137. van
(189
138. Stö
139. Sz
140. Se
141. Da
142. Jo
143. Leg
144. Lu
40.
145. Vol
146. Af
147. Ver
148. de H
68,
149. Cas
428
150. 3ax
151. Eeg
152. Jon
4,
153. Tor
154. Ek
155. Kra
156. Car
157. Ed
158. Gu
159. Re
160. Sil
161. Br
162. Eic
163. Da
164. Ky
165. Vo
166. Ma
167. Pre
168. Bo
169. Ma
170. Fur
ref.
171. Tä
172. Cas
715
Ind
ch
(19
173. Bö
174. Ca
175. Gl
176. Gu
177. Mi
178. Sta
179. Lyn
69,
180. Kop

135. Hicken K., Z. angew. Chem., 52, 263 (1939).
136. Hammarsten-Rolbert, New Remedies, 11, 110 (1882).
137. van Itallie L., Arch. Pharmaz., 227, 228 (1889); Z. analyt. Chem., 29, 205 (1890).
138. Störmer, Arch. Pharmaz., 225, 36 (1887); Z. analyt. Chem., 26, 642 (1897).
139. Szancer H., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 70, 663 (1929).
140. Seidell A., Am. Chem. J., 47, 508 (1912); Z. analyt. Chem., 54, 233 (1915).
141. Dané, Pharmaz. Ztg., 54, 106 (1909).
142. Jorissen A., Ann. chim. anal. appl., 7, 217 (1902).
143. Leger, Bull. soc. chim. Fr., (3) 17, 547 (1897).
144. Lustgarten, Z. analyt. Chem., 22, 97, 407 (1883); Wolf O., Pharmaz. Ztg., 40, 44 (1895); Verhassel, Z. analyt. Chem., 31, 461 (1892).
145. Voley, Boucher, Apotheker-Ztg., 1908, 522.
146. Афанасьев Б. К., Фармация, 1940, 29.
147. Verhassel, Z. analyt. Chem., 31, 461 (1892).
148. de Haas G., Pharm. Weekbl., 68, 29 (1931); Schoorl N., Pharmac. Weekbl., 68, 279 (1931).
149. Castiglioni A., Gazz. chim. Ital., 67, 324 (1937); Z. analyt. Chem., 113, 428 (1938).
150. Захаров, ЖПХ, 6, 998 (1933).
151. Eegriwe E., Z. analyt. Chem., 125, 241 (1943).
152. Jones D. O., Prah M. A., Taylor I. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 4, 84 (1932).
153. Torti P., Boll. Chim. Farm., 53, 265 (1924); Z. analyt. Chem., 55, 204 (1916).
154. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 73, 504 (1932).
155. Krauskopf F. C., Ritter G., J. Am. Chem. Soc., 38, 2182 (1917).
156. Carobbio, Boll. Chim. Farm., 45, 365 (1906); Zbl., II, 632 (1906).
157. Edlefsen, Münch. med. Wschr., 1904, 684.
158. Guyot, Repert. der Pharmaz., 1911, 206.
159. Reuter, Z. analyt. Chem., 30, 718 (1891).
160. Silbermann, Pharmaz. Ztg., 1908, 880.
161. Brunner H., Krämer Ch., Ber., 17, 1874, 1867, 1884 (1884).
162. Eichler H., Z. analyt. Chem., 96, 21 (1933).
163. Danckwortt P. W., Z. analyt. Chem., 97, 185 (1934).
164. Кузнецов В. И., Анилино-красочная промышленность, 5, 218 (1935).
165. Votoček E., Potměšil R., Ber., 49, 1185 (1916).
166. Maldiney J., Compt. rend., 158, 1782 (1914); Z. analyt. Chem., 54, 367 (1915).
167. Preiss, Z. Unters. Lebensmitteln, 67, 144 (1934).
168. Волков, Z. physiol. Chem., 15, 251.
169. May J., Valdiguié A., Z. analyt. Chem., 74, 238 (1929).
170. Furmann N. H., Wallace J. H., J. Am. Chem. Soc., 52, 1443 (1930); ref. Z. analyt. Chem., 83, 222 (1931).
171. Täufel K., Gran H. D., Fette und Seifen, 51, 177 (1944).
172. Casolari, Gazz. chim. Ital., 39 (I), 589 (1909); Wieland H., Ber., 43, 715 (1910); Gardner, Hodgson, J. Chem. Soc., 95, 1825 (1896); Pence, Ind. Eng. Chem., 5, 218 (1913); Degener, J. prakt. Chem., (2) 20, 322; Richard J., Pharmac. Chim., (6) 15, 217; Pence, Ind. Eng. Chem., 3, 838 (1911); Votoček, Potměšil, Ber., 49, 1185 (1916).
173. Böck Fr., Lock G., Monatsh., 53/54, 888 (1929).
174. Carletti O., Boll. chim. farm., 48, 441 (1909); Z. analyt. Chem., 50, 305 (1911).
175. Glückmann, Pharmaz. Praxis, 1912, S. 100.
176. Gutzeit G., Helv. chim. Acta, 12, 715 (1929); Z. analyt. Chem., 82, 177 (1930).
177. Mitchell C. A., Analyst, 49, 162 (1924); Z. analyt. Chem., 78, 301 (1929).
178. Stahl, Z. analyt. Chem., 32, 476 (1893).
179. Lynn E. V., Lee F. A., J. Am. Pharm. Assoc., 12, 418 (1923); Z. analyt. Chem., 69, 73 (1926).
180. Коренман И. М., Z. analyt. Chem., 93, 439 (1933).

Глава V

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

В органическом анализе особое место занимает количественное определение метиларилловых эфиров, в большом числе встречающихся как среди веществ природного происхождения, так и среди синтетических продуктов. Поэтому весьма часто возникает вопрос об определении в органических соединениях числа метоксильных групп.

Определение метоксильных групп основано на расщеплении при нагревании метилового эфира под действием иодистоводородной кислоты с образованием иодистого метила. Последний после удаления сопровождающих его иода и иодистоводородной кислоты пропускают в спиртовой раствор нитрата серебра, причем образуется двойное кристаллическое соединение состава $\text{CH}_3\text{I} \cdot \text{AgNO}_3$. При действии азотной кислоты это соединение распадается с выделением нерастворимого иодида серебра. Так как молекула иодистого серебра соответствует одной молекуле иодистого метила, а таким образом и одной метоксильной группе, то по количеству иодида серебра может быть вычислено содержание метоксильных групп в исследуемом соединении. Подобным образом могут быть определены и другие алкоксигруппы, как, например, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ — или $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ —, дающие легко летучие иодистые алкилы.

ВЕСОВОЙ МЕТОД

Впервые метод анализа и прибор, необходимый для его выполнения, были описаны Цейзелем [1]. В дальнейшем был предложен целый ряд изменений, имевших своей целью упростить или уточнить этот метод анализа. Из этих изменений особенное значение имела введенная Г. Мейером [2] насадка для перегонки иодистого алкила, изображенная на рис. 10. Среди других улучшенных приборов заслуживает внимания прибор, описанный Штритаром [3].

В приборе, описанном первоначально Цейзелем, холодильник, соединенный с колбой для разложения, и промывная склянка, в которой иодистый алкил освобождается от примеси иода, нагреваются извне тепловатой водой, что обеспечивает полную перегонку иодистого алкила. Однако в дальнейшем было найдено, что можно вполне отказаться от внешнего подогрева, если значительно укоротить путь, проходимый парами иодистого алкила.

Прибор, предложенный Штритаром (рис. 11), состоит из колбочки для разложения *A*, отводной трубки и насадки *B*, закрывающейся пробкой, форштосса *B* и приемников *Г* и *Д*. Колбочка для разложения емкостью около 40 мл снабжена изогнутой трубкой, припаянной сбоку и суженной вблизи места спая до просвета в 1 мм; эта трубка предназначена для впуска углекислоты. Колбочка для разложения соединена посредством шлифа с восходящей трубкой длиной 100 мм и просветом 7—8 мм, припаянной к промывалке. Последняя представляет собой муфту с боковым отводом, напаянную на восходящую трубку. Муфта закрывается пришлифованной пробкой, с которой соединена трубка, доходящая почти до дна муфты и на конце слегка суженная. Размер насадки подбирается таким образом, чтобы в нее можно было налить по меньшей мере 5 мл промывной смеси.

К форштоссу припаян шарик, заканчивающийся шлифом для вводной трубки; сбоку несколько ниже шлифа впаяна боковая отводная трубка. Рекомендуется вводную трубку первого приемника ■ нижней части несколько расширить, чтобы воспрепятствовать закупорке ее осадком иодида серебра. В качестве первого приемника служит коническая колба Г с широким горлом; объем этой колбы должен быть таким, чтобы до метки, расположенной на половине высоты, помещалось 45 мл жидкости. Во второй приемник Д вливается не более 5 мл жидкости. Второй приемник не является обязательным, однако применение его желательно, так как при его помощи удастся контролировать



Рис. 10.

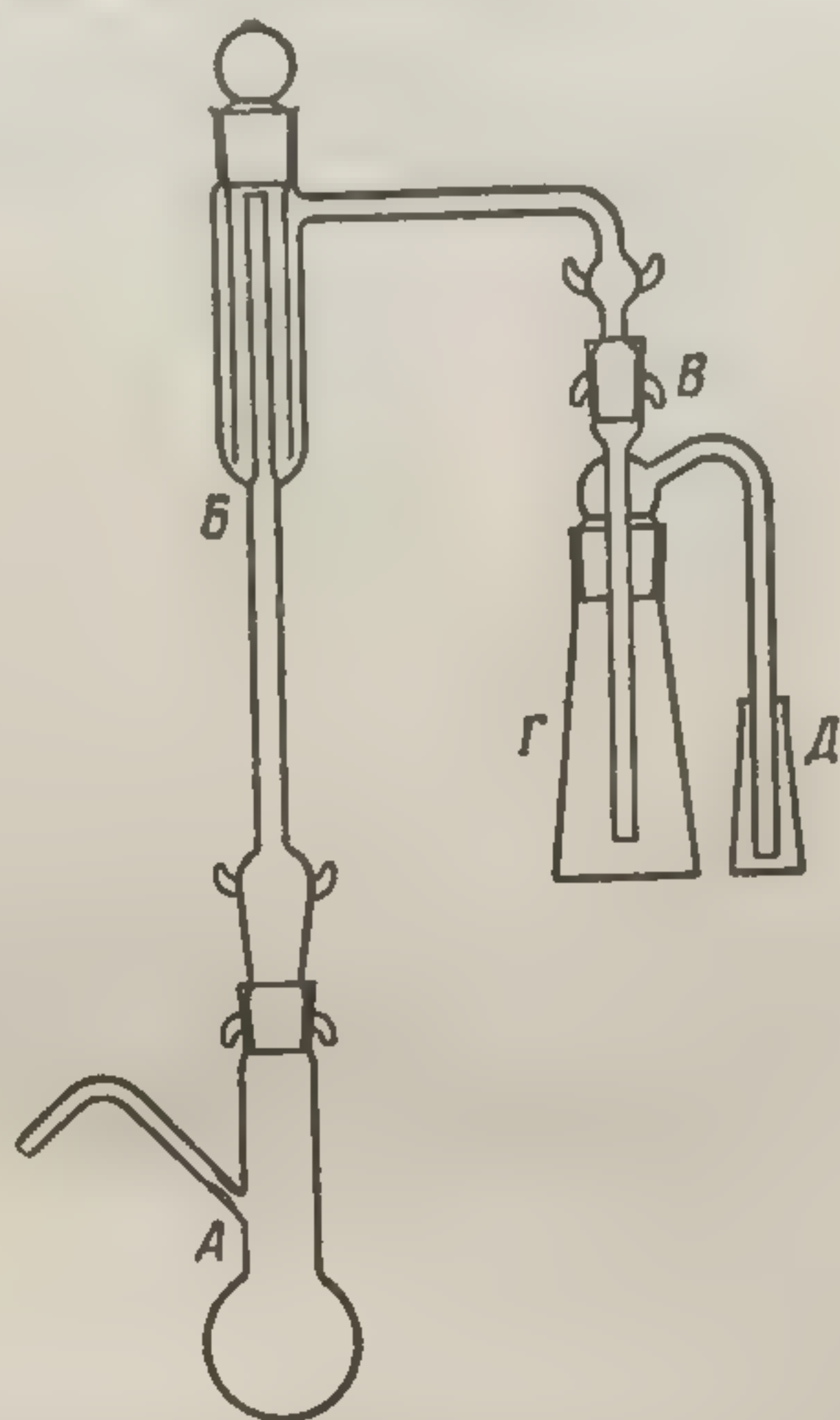


Рис. 11.

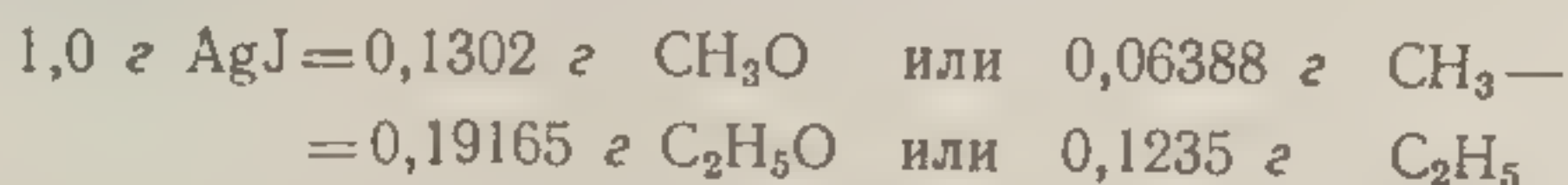
полноту осаждения иодистого алкила нитратом серебра. Шлифы смазывают водой или сиропообразной фосфорной кислотой и укрепляют спиралью или зажимами, надетыми на припаянные крючки.

Пары иодистого алкила освобождаются от примеси иода при пропускании через взвесь красного фосфора в воде. Продажные препараты фосфора приходится иногда очищать. С этой целью красный фосфор кипятят с 10-процентным раствором едкого кали или натра, причем выделяется несамовоспламеняющийся фосфористый водород. Как только исчезнет его запах, смесь охлаждают и фильтруют. Остаток не должен выделять газа при нагревании со свежим раствором щелочи, в противном случае обработку щелочью повторяют. Очищенный фосфор тщательно промывают водой до совершенно нейтральной реакции промывных вод и хранят в хорошо закрытой склянке под водой.

Ход определения. В промывалку вносят около 0,5 г очищенного красного фосфора в виде взвеси в 10 мл воды и вставляют хорошо смазанную фосфорной кислотой пробку с трубкой. В приемник Г вливают 40 мл раствора нитрата серебра, приготовленного растворением 4 частей нитрата серебра в 10 частях воды и 90 частях спирта. В колбочку для разложения помещают навеску испытуемого вещества и добавляют соответствующее количество иодистоводородной кислоты; через припаянную боковую трубку пропускают ток

очищенной углекислоты и нагревают колбочку пламенем хорошо регулируемой горелки. Нагревание следует вести таким образом, чтобы можно было наблюдать не сильное, но отчетливо заметное кипение иодистоводородной кислоты, причем кольцо конденсации должно стоять на половине высоты восходящей трубки. Следует избегать слишком сильного и слишком продолжительного кипячения, так как в промывалку в таких случаях попадает слишком много иодистоводородной кислоты, причем как восходящая трубка, так и промывалка будут загрязнены сублимированным иодом и образующимися при перегонке вязкими продуктами, прочно удерживающими некоторое количество иодистого алкила. Полностью отмытый от иода иодистый алкил реагирует с нитратом серебра, образуя трудно растворимое в разбавленном спирте двойное соединение $RJ \cdot AgNO_3$, кристаллизующееся в виде красивых бесцветных игл.

Вскоре после начала разложения простого эфира содержимое первого приемника мутнеет и на дне сосуда начинает осаждаться кристаллический осадок двойного соединения. Определение можно считать законченным, как только жидкость над осадком станет прозрачной, однако нагревание продолжают еще в течение 5 мин.; затем содержимое обоих приемников смывают водой в большой стакан, подкисляют азотной кислотой и, защитив от действия света, нагревают на водяной бане до тех пор, пока полностью не осядет иодид серебра и раствор не станет совершенно прозрачным. Иодид серебра собирают на стеклянном фильтре, высушивают и взвешивают.



Были внесены различные изменения и в состав применяемых реагентов. Так, например, рекомендовалось применение иодистоводородной кислоты, содержащей фенол [4] или уксусный ангидрид [5]. Против применения уксусного ангидрида приводились [6] доводы, не оказавшиеся убедительными для некоторых исследователей [7,12].

Предложен также метод определения метоксильных групп, основанный на превращении их в иодистый метил и на измерении объема последнего в эвдиометре [8].

При определении метоксильных групп летучих соединений в разбавленных водных растворах и в присутствии альдегидов испытуемую пробу предварительно освобождают от альдегидов, окисляя их свежесажженной окисью серебра в колбе, соединенной непосредственно с колбочкой для разложения; после окисления вещество, содержащее метоксильные группы, осторожно перегоняют прямо в колбу для разложения; дальнейшее определение проводят обычным путем.

Метод Цейзеля переработан Преглем в микрометод, получивший широкое распространение.

ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ

Клеменс [9] предложил объемный метод определения метоксильной группы. На первой стадии определение ведется так же, как и по методу Цейзеля, но затем образующийся иодистый метил пропускается над раскаленной пемзой, где он разлагается с выделением иода. Последний титруют тиосульфатом. Полное разложение иодистого метила достигается при температуре около 800° .

Совершенно другой путь объемного определения метоксильной группы впервые предложили Фибок и Шваппах [10]. В качестве безупречно действующего поглотителя для иодистого алкила служит раствор брома в уксусной кислоте, к которому для удаления минеральной кислоты прибавляется ацетат калия или натрия. Иодистый алкил, присоединяя бром, дает неустойчивый иоддибромид, распадающийся на бромид и бромистый алкил. Бромид в присутствии ацетатов щелочей окисляется избытком брома до иодноватой кислоты. Последнюю можно определить объемным путем, если предварительно удалить

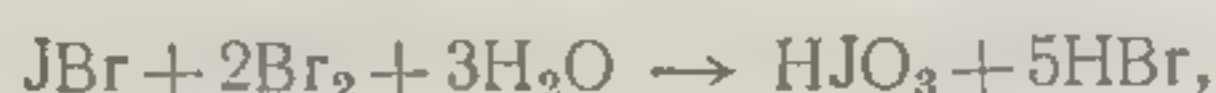
избыток брома
на иодноватую
рядом сле...

Как в
или соотв
поэтому н
шегося ис
шие коли
сульфата
тельно
удается
большой

Реа
30,0 г а
уксусной
держаци
муравьи
рия, чист
калия, н
го иода
грубо из
мельчен

Х о
[10]. В
ния (ри
иодистов
добавля
фосфора
20 до 50
зависит
сильных
(округл
или 0,5
ствуют
сульфат
сена на
измельч
тата ка
приемни
приемни
и мурав
прибор
вают в
дородну
15 мин.
считать
приемни
мое при

избыток брома, разлагая его муравьиной кислотой, не оказывающей влияния на иодноватую кислоту. Происходящие химические реакции можно выразить рядом следующих уравнений:



Как видно из приведенных уравнений, одной молекуле иодистого алкила или соответственно одной метоксильной группе эквивалентны 6 атомов иода; поэтому на титрование выделившегося иода расходуются большие количества раствора тиосульфата и даже при сравнительно маленьких навесках удается получить результаты с большой точностью.

Р е а к т и в ы. Раствор 30,0 г ацетата калия в 200 мл уксусной кислоты. Бром, не содержащий иода. 100-процентная муравьиная кислота. Ацетат натрия, чистый для анализа. Иодид калия, не содержащий свободного иода. Фосфор: а) обычный грубо измельченный; б) мелко измельченный, химически чистый.

Х о д о п р е д е л е н и я [10]. В колбочку для разложения (рис. 12) вливают 5 мл иодистоводородной кислоты и добавляют туда же около 0,2 г фосфора и навеску вещества от 20 до 50 мг; величина навески зависит от содержания метоксильных или этоксильных групп (округленно 0,5 мг метоксила или 0,75 мг этоксила соответствуют 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата). После того как вне-

сена навеска, наполняют промывалку примерно 5 мл густой взвеси тонко измельченного фосфора; в первый приемник вливают 10 мл раствора ацетата калия в уксусной кислоте и 6 или 7 капель брома. Слегка поворачивая приемник, переливают во второй приемник около $\frac{1}{3}$ содержимого первого приемника. В последний открытый сосуд наливают раствор ацетата натрия и муравьиной кислоты для улавливания паров брома. Во время опыта через прибор пропускается для отгонки иодистого алкила ток азота. Колбочку нагревают в глицириновой бане при температуре около 140° . При этом иодистоводородную кислоту доводят до состояния столь сильного кипения, что уже через 15 мин. жидкость в промывалке становится теплой. Через 50—60 мин. можно считать весь иодистый алкил нацело отогнанным. Удаляют форштосс, снимают приемник и вливают через трубку несколько миллилитров воды. Содержимое приемника переливают в коническую колбу емкостью 250 мл, в которую

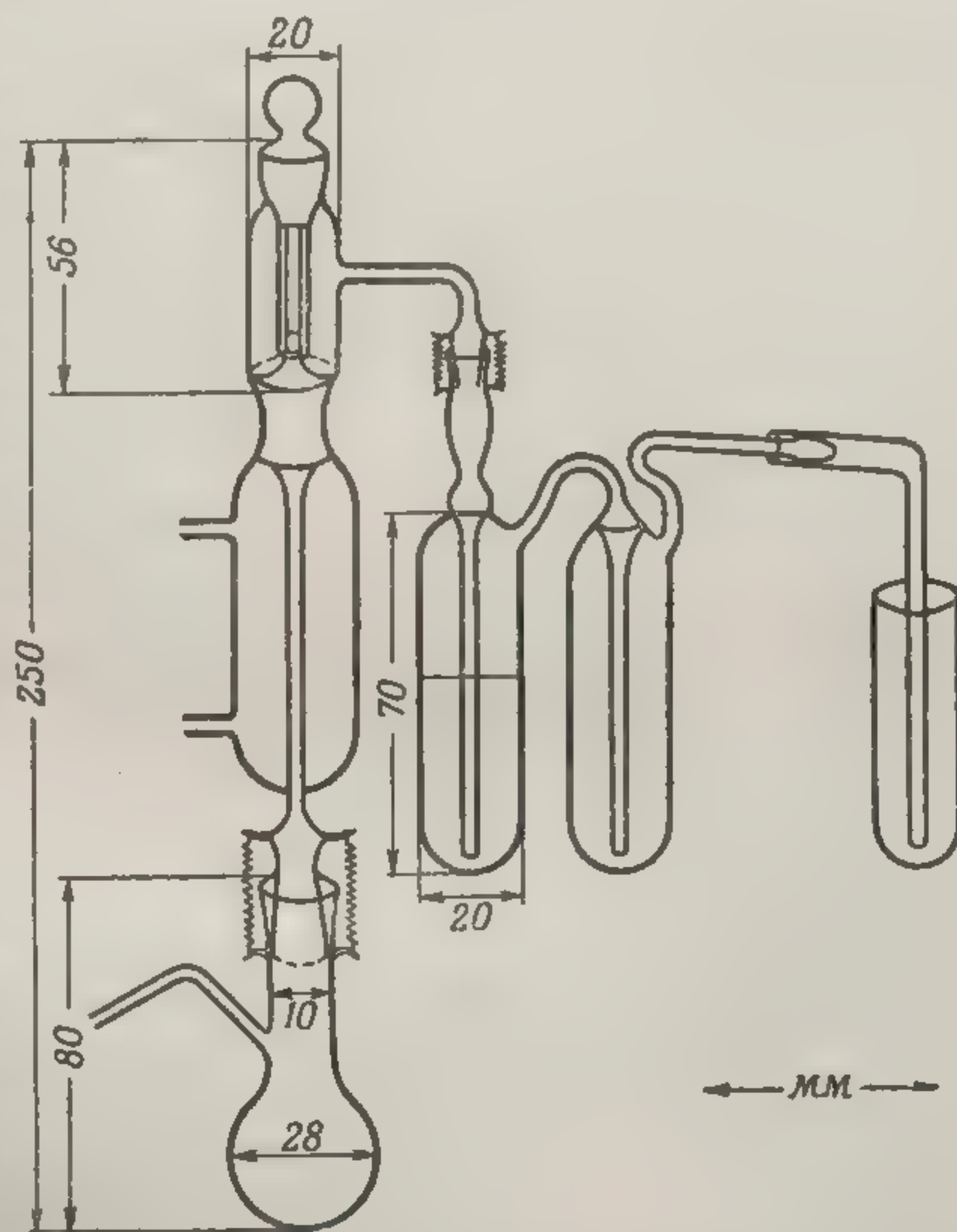


Рис. 12.

предварительно налит раствор 1—1,5 г ацетата натрия. Необходимо следить, чтобы на стенках не оставалось твердой соли, иначе может произойти образование бромата. После того как приемник будет промыт несколько раз водой и общий объем раствора достигнет 100—150 мл, добавляют 0,5 мл муравьиной кислоты, перемешивая содержимое колбы вращением. Окраска от брома должна исчезнуть в течение нескольких секунд, в противном случае приходится предположить, что нехватит ацетата натрия. При сильном перемешивании поглощают раствором пары брома, находящиеся внутри колбы, обмывают стенки и через минуту после исчезновения окраски брома проверяют, сохраняется ли розовая окраска от добавленной капли метилового оранжевого. Если окраска исчезает, пробу на присутствие брома повторяют через некоторое время. Затем вносят 0,5—1,0 г иодида калия, слегка подкисляют серной кислотой и титруют выделившийся иод, как обычно, 0,1 н. раствором тиосульфата. 1 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответствует 0,51706 мг CH_3O — и 0,75067 мг $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ —.

МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ ПИРИДИНА ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОДИСТОГО МЕТИЛА

Образующийся при определении иодистый метил улавливают не в виде двойного соединения с нитратом серебра, а в виде продукта присоединения его

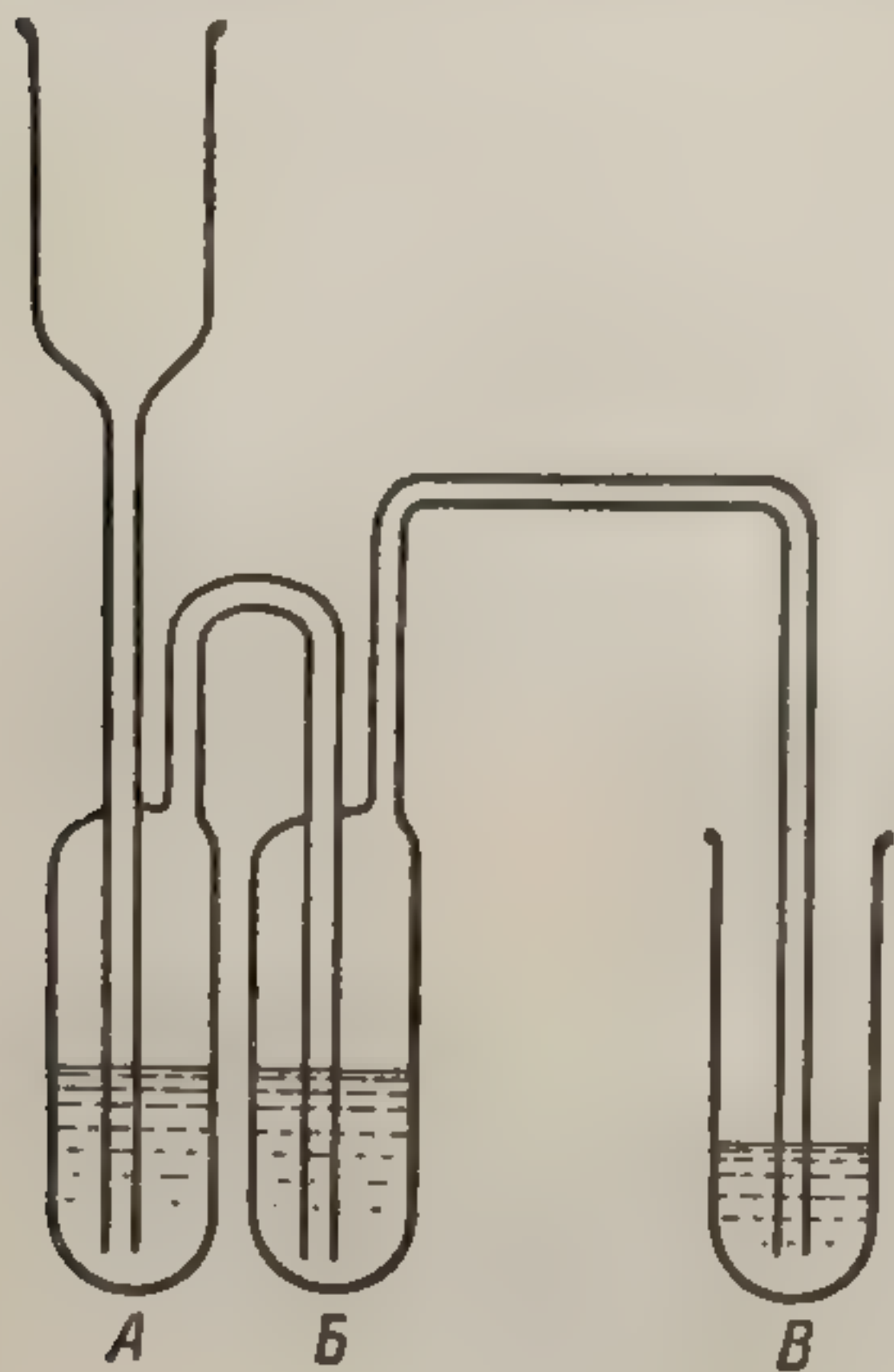


Рис. 13.

к пиридину. Было обнаружено, что иодистый метил дает с пиридином количественно иодистый метилпиридиний, который можно выделить без потерь после выпаривания избытка пиридина [11, 12]. Остаток иодистого метилпиридиния растворяют в большом количестве воды и титруют иод непосредственно 0,1 н. раствором нитрата серебра в присутствии хромата натрия.

Иодистый алкил улавливают в приборе, изображенном на рис. 13. В приемники А и Б наливают по 30—40 мл пиридина и присоединяют их к прибору Цейделя. К приемникам присоединяют маленькую колбочку или стакан с водой В для улавливания неприятно пахнущих паров пиридина. Вначале предполагалось, что определение необходимо вести в токе водорода, но в дальнейшем было установлено, что такая предосторожность не является необходимой и что вполне допустимо пользоваться током углекислоты.

Вскоре после начала разложения можно заметить появление в первом приемнике желтой окраски, обнаруживаемой позднее и во втором приемнике; обычно нагревание продолжают в течение одного часа после появления первой окраски, затем охлаждают систему в токе углекислоты. Содержимое приемников переливают в стеклянную чашку, наклоняя их в направлении отводной трубки и обмывая несколько раз водой. Водный раствор пиридина выпаривают на водяной бане, причем содержимое чашки застывает в виде лучеобразной массы. Остаток растворяют в воде и, добавив хромата натрия, титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра. Целесообразнее прибавить сначала измеренное количество раствора нитрата серебра с избытком, затем также измеренное количество 0,1 н. раствора хлорида натрия и оттитровать избыток последнего 0,1 н. раствором нитрата серебра.

1 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 соответствует 0,0031 г CH_3O —.

Метод поглощения пиридином непригоден для определения этоксильных групп, так как при комнатной температуре пиридин не улавливает полностью иодистый этил. Степень поглощения падает с возрастанием температуры и, повидимому, зависит от концентрации иодистого этила в парах.

Как известно, метод Цейзеля основан на отщеплении метоксильных групп под действием иодистоводородной кислоты. В дальнейшем было предложено вести разложение при помощи 72-процентной серной кислоты при нагревании и образующийся метиловый спирт окислять в формальдегид. Последний может быть определен колориметрически [13]. Так как при действии серной кислоты на вещества природного происхождения помимо метилового спирта образуются и некоторые другие летучие продукты, мешающие колориметрическому определению, то рекомендовалось также определять количество метилового спирта и по нитритному методу [14]. Была сделана попытка применить подобный метод для определения числа метоксильных групп в древесине, но оказалось, что добиться получения однородной смеси лигнина в серной кислоте удастся только после предварительного осахаривания углеводов.

Определению метоксильных групп в соединениях, содержащих серу, мешает образование сероводорода, осаждающего вместе с иодидом сульфид серебра. Это явление наблюдается даже в случае ароматических сульфокислот. Попытки удалить сероводород путем пропускания его через 10-процентный раствор иодида кадмия не дали результата. При такой обработке, во-первых, теряется часть иодистого метила и, во-вторых, наблюдается образование меркаптанов; это привело к общему выводу о неприменимости метода Цейзеля для определения метоксильных групп в соединениях, содержащих серу. Но так как иодистый метил превращается в меркаптан под действием сульфида кадмия, образующегося из сероводорода и иодида кадмия и выделяющегося частью в коллоидной форме и потому легко реагирующего с иодистым метилом, было предложено применять вместо иодида кадмия его сульфат [11].

Метоксильные группы в соединениях, содержащих серу, могут быть определены без всяких затруднений, если для поглощения иодистого метила применять не нитрат серебра, а пиридин, так как последний не поглощает сероводорода. При анализе соединений с легко подвижными метоксильными группами можно вести разложение иодистоводородной кислотой, охлаждаемой во льду, или раствором ее в уксусном ангидриде (см. выше).

РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОКСИЛЬНЫХ И ЭТОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

Соединения, в которых присутствуют как метоксильные, так и этоксильные группы, дают под действием иодистоводородной кислоты смесь иодистых метила и этила. Последние удастся разделить, превратив иодистый метил при помощи триметиламина в иодистый тетраметиламмоний, а иодистый этил — в иодистый триметилэтиламмоний. Эти четвертичные основания отличаются по их растворимости в абсолютном спирте. Иодистый тетраметиламмоний растворим очень плохо (1 г растворяется при нагревании в 1 кг абсолютного спирта); иодистый триметилэтиламмоний легко растворим даже в холодном абсолютном спирте (при нагревании 1 г растворяется в 1,22 г спирта).

Определение ведут, как обычно, по Цейзелю, но для поглощения вместо спиртового раствора нитрата серебра применяют 10-процентный раствор триметиламина в абсолютном спирте.

Выделяющийся осадок иодистого тетраметиламмония отфильтровывают и осаждают иод, как обычно, в виде иодида серебра и по его количеству вычисляют содержание метоксилов. По количеству растворенного в абсолютном спирте

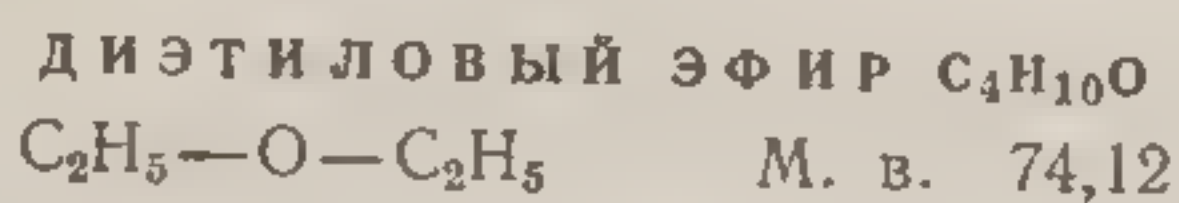
триметилэтиламмония определяют точно таким же путем содержание этоксильных групп.

Предложен и объемный метод определения метоксильных и этоксильных групп при совместном присутствии [15].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗИЛЬНЫХ ГРУПП В БЕНЗИЛОВЫХ ПРОСТЫХ ЭФИРАХ [16]

Метод определения бензильных групп, например в бензилцеллюлозе, основан на превращении бензильной группы в иодистый бензил и реакции последнего с нитратом серебра. Навеску бензилового эфира обрабатывают 20 мл иодистоводородной кислоты ($d=1,7$), иодистый бензил вместе с иодистоводородной кислотой отгоняют током углекислоты через хорошо действующий холодильник. Дистиллят улавливают в охлаждаемую льдом воронку со стеклянным фильтром. Холодильники и кристаллический осадок иодистого бензила промывают ледяной водой так, чтобы объем фильтрата составлял 100 мл.

Иодистый бензил растворяют в 95-процентном спирте и обрабатывают 1 г нитрата серебра, растворенным в 5 мл воды. К помутневшей смеси добавляют 100 мл воды, 40 мл 10-процентной азотной кислоты и кипятят ее в течение 2 мин. Выделяющийся осадок иодида серебра перерабатывают обычным путем. Вследствие некоторой растворимости иодистого бензила в воде к найденному весу иодида серебра на каждые 100 мл израсходованной при промывании воды прибавляют 2,7 мг.



Диэтиловый эфир—прозрачная бесцветная легко подвижная жидкость со своеобразным запахом и жгучим вкусом; легко летуч и легко воспламеняется; т. пл. $-116,3^\circ$; т. кип. $34,6^\circ$; $d^{15}=0,7192$; $n_D^{20}=1,3526$; смешивается со спиртом, жирными и эфирными маслами в любых соотношениях, мало растворим в воде; является прекрасным растворителем многих органических соединений. Пары эфира тяжелее воздуха.

Так как этиловый эфир устойчив по отношению к различным реагентам, то трудно найти химические реакции, пригодные для его открытия; его легко распознать по летучести. Если диэтиловый эфир обработать водным раствором сульфата железа (II) и перекисью водорода и через несколько минут перегнать, то в перегоне наряду с уксусной кислотой и этилацетатом удастся обнаружить уксусный альдегид [17].

ОТКРЫТИЕ ПЕРЕКИСЕЙ В ДИЭТИЛОВОМ ЭФИРЕ

а) Несколько миллилитров эфира энергично встряхивают с раствором иодида калия, подкисленным разбавленной серной кислотой. В присутствии перекисей оба слоя (преимущественно эфирный) окрашиваются в более или менее интенсивный коричневый цвет.

б) 5 мл эфира встряхивают с 2—3 мл раствора сульфата титана. Появление желтой окраски указывает на присутствие перекисей.

Раствор сульфата титана. 0,05 г сульфата титана растворяют в 100 мл воды и добавляют 5 мл разбавленной серной кислоты. Эфир для наркоза испытывается на присутствие перекисей помимо реакции с иодидом калия также и реакцией с сульфатом ванадия [18].

Обзор методов испытания диэтилового эфира и его очистки см. [19].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРОВ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА В ВОЗДУХЕ [20]

В этом методе использована легкая растворимость диэтилового эфира в этиловом спирте. Бюретку, снабженную 2 кранами, наполняют 100 мл ис-

пытуемого
объема,
диэтилов

100
дой так,
нии отс
Форштор
2—3 см.
рия. Ди
ляет изм
вается д
объем [2
Исп

пеях, вк
рекомен
вании эф
мало чув
слотой [2
уксусно
во время
ность пр
ров этил

Оки
с водой
ствии не
сокополи

Оки
Реакция
неприго

Кол
чение, т
Кол
хлорида
трически
Ре
в 100 мл
ведения
Хо

петки на
ку, оття
Чтоб
вают воз
хе прису

пытуемого воздуха и вводят в нее 96-процентный этиловый спирт. Уменьшение объема, измеряемое после приведения к атмосферному давлению, дает объем диэтилового эфира, поглощенного этиловым спиртом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ

100 мл пробы, содержащей не свыше 15% диэтилового эфира, разбавляют водой так, чтобы плотность раствора равнялась 0,96. Затем при хорошем охлаждении отгоняют 20 мл, собирая их в измерительном цилиндре емкостью 100 мл. Форштосс должен быть погружен в измерительный цилиндр не меньше чем на 2—3 см. Дестиллят встряхивают с 80 мл насыщенного раствора хлорида натрия. Диэтиловый эфир всплывает над раствором хлорида натрия, что позволяет измерить его объем. При содержании диэтилового эфира свыше 15% оказывается достаточным брать 50 мл испытуемой пробы и даже еще меньший объем [21].

Испытание чистоты диэтилового эфира, приводимое в различных фармакопеях, включает также пробу на присутствие уксусного альдегида. Чаще всего рекомендуется проба, основанная на появлении желтой окраски при встряхивании эфира, содержащего уксусный альдегид, с едким кали. Однако эта проба мало чувствительна; поэтому целесообразнее испытание с фуксиносернистой кислотой [22]. Так как сернистая кислота каталитически ускоряет образование уксусного альдегида из диэтилового эфира, то чтобы воспрепятствовать этому, во время испытания добавляют к реактиву 0,1% пирогаллола. Чувствительность пробы от этого не уменьшается. Об определении малых количеств паров этилового спирта и диэтилового эфира при совместном присутствии см. [23].

ОКИСЬ ЭТИЛЕНА C_2H_4O



Окись этилена при комнатной температуре—газ; т. кип. $12,5^\circ$; $d_4^{20}=0,8896$; с водой смешивается во всех отношениях; при длительном стоянии в присутствии небольших количеств хлорида цинка или едкого кали превращается в высокополимерную кристаллическую форму с т. пл. 56° .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Окись этилена реагирует с иодидом калия с образованием иодоформа. Реакция протекает очень медленно, поэтому для количественного определения непригодна.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Количественное определение окиси этилена в воздухе имеет большое значение, так как окись этилена применяется для борьбы с вредителями.

Колориметрический метод [24]. Окись этилена изомеризуется при действии хлорида алюминия в уксусный альдегид и последний определяется колориметрически с фуксиносернистой кислотой.

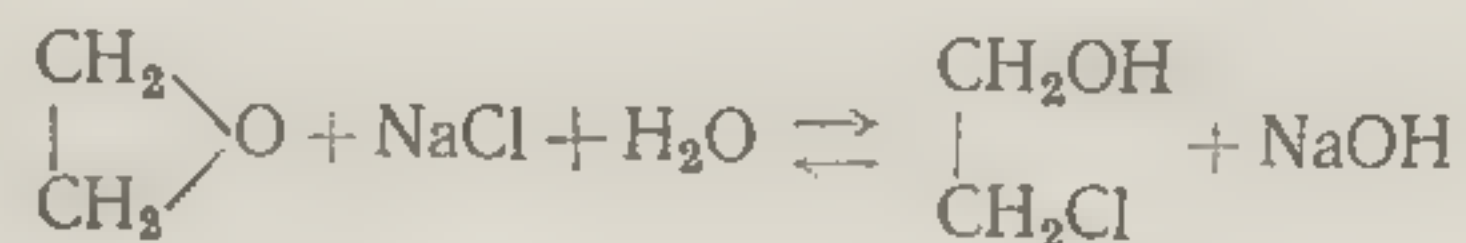
Р е а к т и в ы. 50 г кристаллического хлорида алюминия растворяют в 100 мл воды; 0,02-процентный раствор фуксиносернистой кислоты. Для проведения реакции смешивают 1 мл первого раствора с 9 мл второго.

Х о д о п р е д е л е н и я. Несколько капель реактива при помощи пипетки наливают на комочек стеклянной ваты, помещенный в стеклянную трубку, оттянутую у самого конца и присоединенную к резиновой груше.

Чтобы обнаружить присутствие окиси этилена, через смоченную вату продувают воздух, нажимая 50 раз грушу, имеющую объем около 80 мл. Если в воздухе присутствует свыше 0,025% (объемн.) окиси этилена, т. е. концентрация,

опасная для жизни человека, стеклянная вата окрашивается в отчетливый красный цвет, в противном случае появляется лишь слабое покраснение или окраски не наблюдается вовсе.

Метод, основанный на изменении цвета индикаторов [25]. Окись этилена реагирует с концентрированным раствором хлорида натрия согласно следующему уравнению:



Если к раствору хлорида натрия будет добавлен соответствующий индикатор, то при пропускании окиси этилена через такой подогретый раствор происходит изменение цвета индикатора.

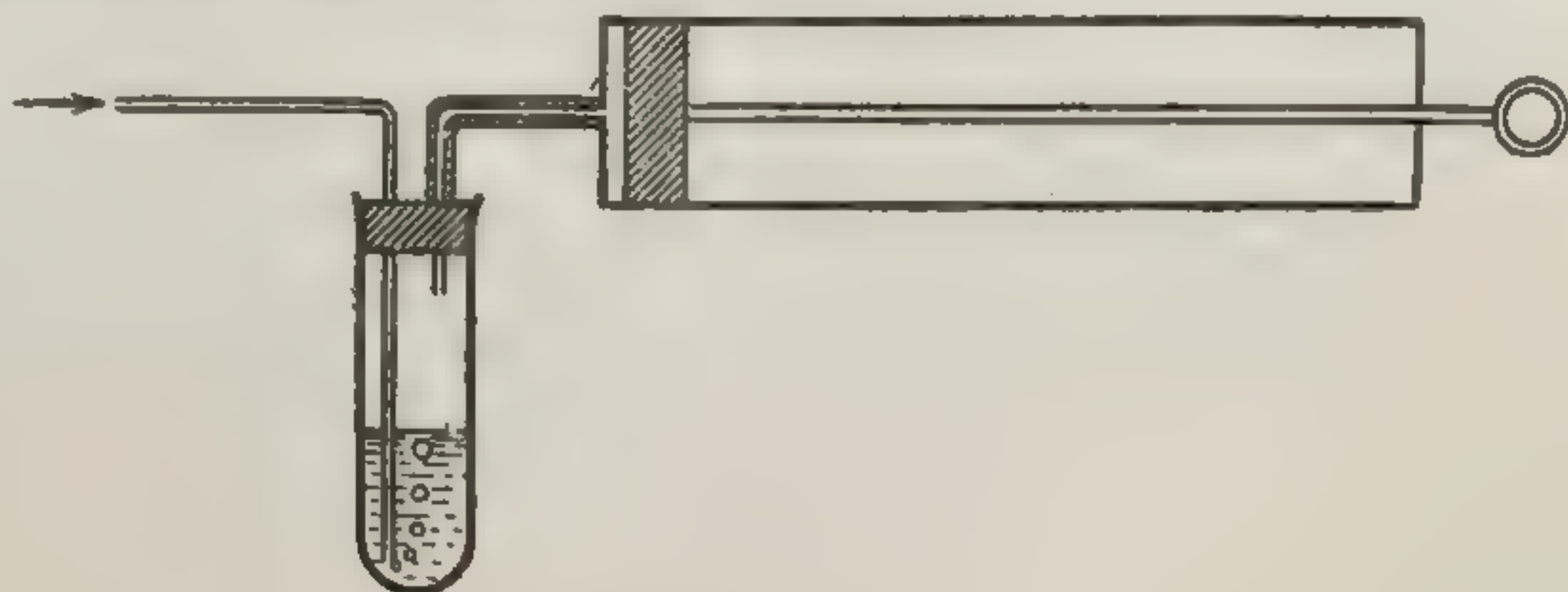


Рис. 14.

Ход определения при исследовании воздуха. К 5 мл 22-процентного раствора хлорида натрия прибавляют 1 каплю раствора фенолфталеина (1 : 1000) и просасывают или продавливают через этот раствор очень медленно воздух, испытываемый на присутствие окиси этилена. Достаточно 1 мг окиси этилена, чтобы бесцветный раствор окрасился в красный цвет.

Вместо фенолфталеина можно применять и бромтимоловый синий. 0,4 г последнего растворяют в 380 мл 96-процентного спирта и разбавляют водой до 1 л. Две капли этого раствора прибавляют к 5 мл 22-процентного раствора хлорида натрия; изменение светложелтой окраски индикатора в светлосинюю удается заметить в присутствии даже 0,02 мг окиси этилена.

На практике такое определение осуществляется очень просто. В пробирку (рис. 14) наливают 2 мл раствора хлорида натрия, к которому прибавлен индикатор, и закрывают ее пробкой с двумя отверстиями. В одно из них вставляют толстостенный капилляр с просветом 0,4 мм, достигающий до дна пробирки, а другое — металлический капилляр, соединенный с насосом. Рабочий объем последнего равен 25 мл. Оттягивая медленно поршень насоса, просасывают через реактив в течение 10—15 сек. 25 см³ исследуемого воздуха. Пробирку ставят на 1 мин. в кипящую водяную баню, через 45—50 мин. при содержании окиси этилена в воздухе свыше 8 мг в литре желтая окраска реактива изменяется в светлосинюю.

Применение вместо раствора хлорида натрия 40-процентного раствора роданида калия позволяет обойтись без нагревания.

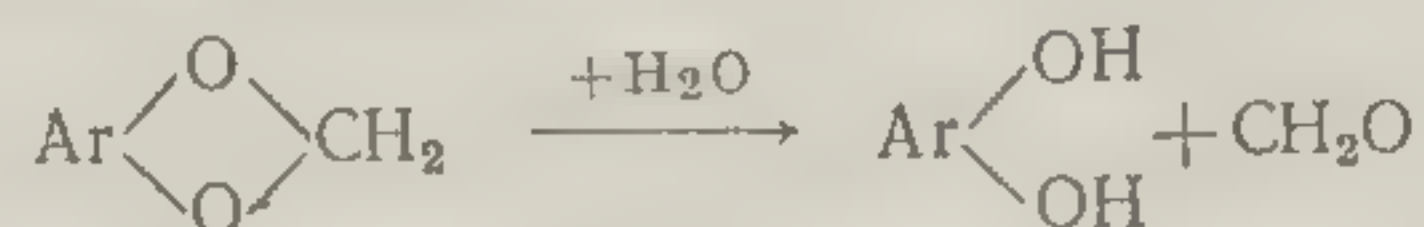
Эта реакция при 30° заканчивается очень быстро; в качестве индикаторов пригодны как фенолфталеин, так и бромфеноловый синий. Однако испытание удается только в том случае, если в воздухе отсутствуют ощутимые количества кислых или основных газов. Как правило, с подобными газами при определении окиси этилена встречаться не приходится, за исключением разве аммиака, могущего присутствовать в воздухе некоторых заводских или складских помещений. Описанные выше реакции использованы и для количественного

определения окиси этилена, причем щелочь, образующуюся при гидролизе окиси этилена, титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты [27].

Различные полиэтиленоксиды, такие как суппональ, постональ и ланоген, играют в фармацевтической практике роль основ для мазей и суппозиторий. О свойствах, реакциях и методах открытия подобных соединений см. [26].

МЕТИЛЕНОВЫЕ ЭФИРЫ

Открытие метилендиоксидной группы удается только в тех случаях, когда при разложении эфира образуется формальдегид, присутствие которого может быть доказано известными реакциями.



Отщепление формальдегида от метиленовых эфиров происходит под действием концентрированной серной кислоты; присутствие формальдегида доказывается по появлению розовой окраски или по выделению хлопьевидного осадка с флороглюцином [28].

Реактивы. 1,5 г флороглюцина растворяют при нагревании на водяной бане в смеси из 75 г воды и 50 г концентрированной серной кислоты.

Ход определения. 0,01 г испытуемого соединения, например ко-тарнина или пиперонала, растворяют при кипячении в 5 мл раствора флороглюцина в серной кислоте. К горячему раствору прибавляют 2 мл концентрированной серной кислоты, перемешивают, вращая пробирку, и нагревают 0,5 часа на кипящей водяной бане. Появляется красная окраска и постепенно выпадает густой хлопьевидный осадок. Реакция пригодна для метиленовых производных сахаров, но непригодна для производных сахарной или винной кислот.

Некоторые соединения с метилендиоксидной группой, например нестойкие алкалоиды, дают при этой реакции темноокрашенные продукты, что затрудняет или совершенно не позволяет обнаружить флороглюцид формальдегида. В таких случаях рекомендуется следующий ход определения [29]: около 20 мг вещества растворяют при кипячении в 5 мл 40-процентной серной кислоты в маленькой перегонной колбе. К раствору добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты и нагревают в течение 30 мин. на кипящей водяной бане. После добавления 1 мл воды отгоняют 2 мл, и если вещество содержало метиленоксидную группу, то в дистилляте доказывают присутствие формальдегида обычными реакциями (например, с фуксиносернистой кислотой). Ароматические соединения, содержащие метилендиоксидную группу, дают при действии галловой кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты зеленую окраску, переходящую в синюю; к таким веществам относятся, например, наркотин, берберин, гистадин [30]. Несколько сантиграммов испытуемого вещества растворяют в концентрированной серной кислоте и сверху осторожно наливают слой насыщенного водного раствора галловой кислоты; на поверхности соприкосновения двух слоев появляется зеленое или синее кольцо. Можно также смешать несколько сантиграммов вещества с равным количеством галловой кислоты и растворить смесь в концентрированной серной кислоте; раствор приобретает зеленую окраску, переходящую через несколько минут в синюю.

Вещества, которые способны окрашиваться при действии одной серной кислоты, как, например, пиперин, аниол, сафрол и т. д., предварительно растворяют в спирте в соотношениях 1 : 1000; для испытания берут около 5 мл этого раствора, добавляют к нему несколько сантиграммов галловой кислоты и наливают на дно концентрированной серной кислоты. Таким путем удается легко обнаружить зеленую или соответственно синюю окраску.

Вещества с метоксильными группами, подобные папаверину, не окрашиваются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zeisel S., Monatsh., 6, 989 (1885); 7, 406 (1886).
2. Meyer H., Monatsh., 25, 1213 (1904).
3. Stritar M. J., Z. analyt. Chem., 42, 579 (1903).
4. Weishut F., Monatsh., 33, 1165 (1912).
5. Zeisel S., Z. analyt. Chem., 29, 359 (1890); Herzig, Monatsh., 9, 544 (1888).
6. Manning R. J., Nierenstein M., Ber., 46, 3983 (1913); Nierenstein M., Z. angew. Chem., 40, 975 (1927).
7. Goldschmidt, Ber., 47, 389 (1914).
8. Tröger J., Tiebe E., Arch. Pharmaz., 258, 277 (1920).
9. Klemens A., Monatsh., 34, 901 (1913).
10. Vieböck F., Schwappach A., Ber., 63, 2818 (1930); Z. analyt. Chem., 91, 360 (1933).
11. Kirpal A., Bühn Th., Ber., 47, 1084 (1914); Monatsh., 36, 853 (1919).
12. Cumming W. M., J. Soc. Chem. Ind., 41T, 20 (1922); Z. analyt. Chem., 66, 173 (1925).
13. Fellenberg T., Mitt. Lebensmitt. und Hyg., 7, 1, 42 (1916); Zbl., I, 530 (1916); II, 1154 (1916).
14. Ender, Z. angew. Chem., 47, 227 (1934).
15. Bürger K., Baláz F., Z. angew. Chem., 54, 58 (1941).
16. Meunier L., Gonfard M., Rev. gen. matieres plastiques, 8, 591 (1933); Z. analyt. Chem., 98, 461 (1934).
17. Rosenthaler L., Pharmac. Acta Helv., 19, 209 (1944); ref. Zbl., I, 200 (1945).
18. Peyer W., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 83, 217 (1942); Lipper W., Chemiker-Ztg., 66, 314 (1942).
19. Neu R., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 73, 753 (1932).
20. Kochmann M., Streckner W., Biochem. Z., 43, 419 (1912).
21. Wolff H., Chemiker-Ztg., 34, 1193 (1910).
22. Middleton G., Hymas F. C., Analyst, 56, 238 (1931); Z. analyt. Chem., 90, 398 (1932).
23. Somogyi E., Z. angew. Chem., 39, 280 (1926).
24. Deckert W., Z. angew. Chem., 45, 559 (1932).
25. Deckert W., Z. analyt. Chem., 82, 297 (1930); Z. angew. Chem., 45, 559 (1932).
26. Wankmüller A., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 88, 308 (1949).
27. Kerckow F. W., Z. analyt. Chem., 108, 249 (1937).
28. Weber K., Tollens B., Ann., 299, 318 (1898).
29. Poethke W., Arch. Pharmaz., 275, 571 (1937).
30. Labat A., Bull. soc. chim. Fr., [4] 5, 745 (1909); Z. analyt. Chem., 51, 66 (1912).

Глава VI

ХИНОНЫ

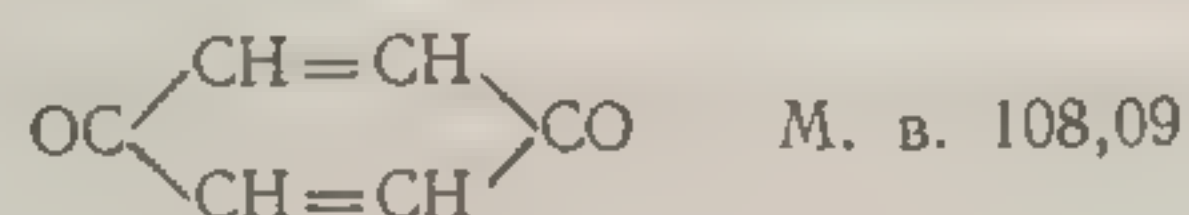
Хиноны представляют собой окрашенные вещества, причем *о*-хиноны имеют более интенсивную окраску, чем *п*-хиноны.

Хиноны вступают в реакцию со всеми обычными реактивами, применяемыми для кетонов.

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ

Многие хиноны дают характерные окраски при действии концентрированной азотной кислоты. *п*-Бензохинон растворяется в азотной кислоте с желтым окрашиванием, через некоторое время из раствора выпадает коричневато-фиолетовый осадок; α -нафтохинон дает желтый раствор, изменяющийся по прошествии 24 час. в зеленый; β -нафтохинон дает зеленоватый раствор, из которого при нагревании выпадает зеленоватосиний или коричневый осадок.

п-БЕНЗОХИНОН, ХИНОН $C_6H_4O_2$



Хинон кристаллизуется в виде золотисто-желтых призм, т. пл. 116° ; обладает пронизывающим едким запахом. Легко сублимируется, летуч с водяным паром, плохо растворим в воде, хорошо — в спирте и эфире; действует раздражающе на кожу.

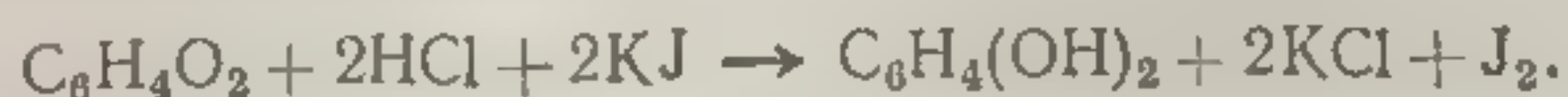
Хинон дает с гидрохиноном продукт присоединения хингидрон, который легко восстанавливается до гидрохинона. С анилином хинон дает моноанилинохинон, золотисто-коричневые листочки, т. пл. 119° , и дианилинохинон.

Открытие хинона (например, в жирных маслах) производится так [1]:

Несколько миллилитров водного раствора (водной вытяжки из жиров) встряхивают с 1 мл ацетоуксусного эфира и 3—4 каплями концентрированного раствора аммиака. В присутствии хинона появляется синяя окраска, изменяющаяся постепенно в зеленую и желтую.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

а) *п*-Бензохинон выделяет иод из подкисленного раствора иодида калия согласно следующему уравнению:



Непосредственно перед определением готовят смесь из 20 мл 10-процентного раствора иодида калия, 20 мл концентрированной соляной кислоты и 40 мл 95-процентного спирта; эту смесь приливают к раствору 0,1 г хинона в 25 мл 95-процентного спирта. Выделяющийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 0,0054 г хинона.

б) Бензохинон восстанавливают цинковой пылью до гидрохинона и окисляют последний снова до хинона иодом. По расходу иода вычисляют количество гидрохинона, а таким образом и хинона [2].

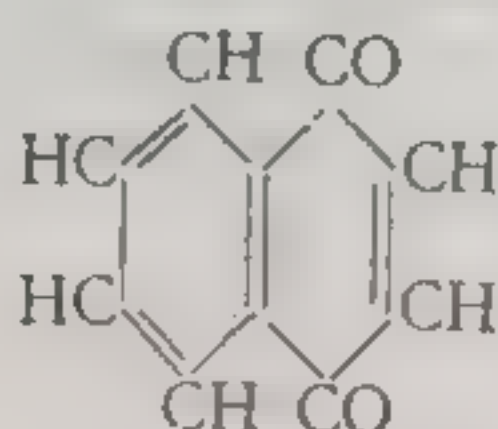
Навеску бензохинона растворяют в воде и восстанавливают его при помощи цинковой пыли, взятой в небольшом количестве; полученный бесцветный раствор фильтруют, добавляют в избытке ацетат натрия (см. стр. 111) и титруют 0,1 н. раствором иода в присутствии крахмала. Чтобы убедиться, что в реакции с иодом принимал участие только хинон, а не другие соединения, исходный раствор бензохинона экстрагируют 8—10 раз этиловым эфиром, а затем эфирный раствор обрабатывают в делительной воронке разбавленной уксусной кислотой и цинковой пылью, добавляемыми маленькими порциями. Когда раствор станет бесцветным или окраска его перестанет изменяться, отгоняют эфир, остаток растворяют в воде и титруют, как указано выше, раствором иода.

Это определение можно контролировать следующим образом: раствор, полученный после титрования иодом, подкисляют соляной кислотой, причем хинон, образовавшийся при действии иода, выделяет обратно эквивалентное количество иода, который можно определить, титруя 0,1 н. раствором тиосульфата.

Описание метода определения бензохинона с сернистой кислотой см. [3].

Хинон может быть достаточно точно определен титрованием растворами церата [4].

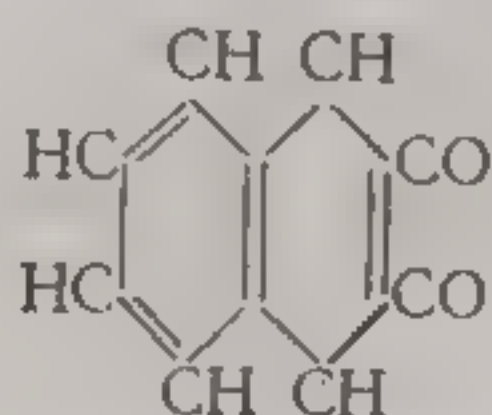
α -НАФТОХИНОН $C_{10}H_6O_2$



М. в. 158,15

α -Нафтохинон кристаллизуется из спирта в виде желтых табличек; обладает характерным хинонным запахом; легко летуч с водяным паром; сублимируется при температурах, лежащих ниже 100° ; т. пл. 125° .

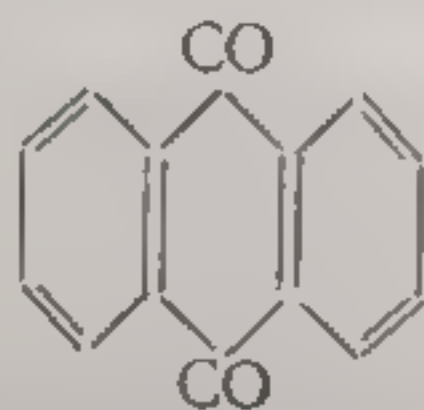
β -НАФТОХИНОН $C_{10}H_6O_2$



М. в. 158,15

β -Нафтохинон представляет собой красные иглы; не имеет запаха; разлагается при 115 — 120° ; растворяется в серной кислоте, причем раствор окрашивается в зеленый цвет.

АНТРАХИНОН $C_{14}H_8O_2$

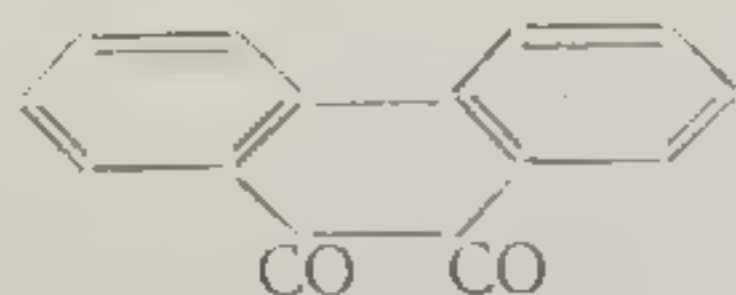


М. в. 208,20

Антрахинон кристаллизуется обычно в виде светложелтых игл; однако совершенно чистый антрахинон бесцветен; т. пл. 285° ; т. кип. 382° ; антрахинон сублимируется; не восстанавливается при действии сернистой кислоты; при нагревании с едким натром и цинковой пылью восстанавливается до антрагидрохинона и переходит в раствор в виде динатриевой соли с яркой красной окраской.

Оксиантрахиноны являются лаковыми красителями; гомологи оксиантрахинона встречаются во многих растениях (эмодин в ревене, коре крушины и листьях сенны); к ним принадлежит и истицин.

Открытие оксиантрахинонов в лекарственных веществах производится при помощи реакции Борнтрөгера; 0,1 г исследуемого вещества нагревают с 10 мл 1-процентного раствора едкого кали, фильтруют и слегка подкисленный соляной кислотой фильтрат извлекают эфиром. Эфирный раствор, окрашенный в желтый цвет, встряхивают с 5 мл раствора аммиака; аммиачный слой окрашивается в присутствии эмолина ■ вишнево-красный цвет.

ФЕНАНТРЕНХИНОН $C_{11}H_8O_2$ 

М. в. 208,20

Фенантренхинон кристаллизуется ■ виде оранжево-желтых игл; т. пл. 207°; кипит без разложения при температуре выше 360°, не имеет запаха, легко растворяется в горячем спирте, эфире, бензоле, плохо растворим в воде, не летуч с водяным паром; восстанавливается сернистой кислотой.

В серной кислоте фенантренхинон растворяется, причем раствор окрашивается в темнозеленый цвет; выделяется из раствора после разбавления водой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Täufel K., Gran H. D., Fette und Seifen, 51, 177 (1944).
2. Wieland H., Ber., 43, 715 (1910); Wilstätter R., Majima R., ibid., 43, 1172, 1175 (1900).
3. Nietzke, Ann., 218, 128 (1882).
4. Schulek E., Róssa P., Z. analyt. Chem., 121, 258 (1941).

Глава VII

НИТРО- И НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯ

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Открытие ароматических нитросоединений производится, как правило, после восстановления их в амины при помощи реакций, свойственных последним.

В качестве восстановителей применяют чаще всего олово или цинк и серную или соляную кислоту, а также хлорид олова (II) и соляную кислоту. При восстановлении твердых нитросоединений добавляют растворитель—спирт или уксусную кислоту.

Конец реакции восстановления можно узнать по полной растворимости реакционной смеси в воде. Иногда, впрочем, могут образоваться и трудно растворимые двойные соли амина и хлорида олова (II), однако большинство из них растворяется в кипящей воде.

Применение в качестве восстановителей амальгам изложено при описании количественного определения.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

К смеси нитросоединения с несколькими миллилитрами разбавленной соляной кислоты (1 : 1) и двойным количеством воды прибавляют небольшими порциями цинковую пыль. После некоторого стояния сливают прозрачный раствор с остатка нерастворенного цинка и производят испытание на присутствие амина при помощи одной из реакций, описанных на стр. 135 и дальше. Выбор реакции обуславливается характером испытуемого нитросоединения и полученного из него амина.

o-Динитроароматические соединения могут быть обнаружены после восстановления по появлению синей окраски при действии ацетилацетона.

o-Динитросоединения смешивают с несколькими миллилитрами разбавленной соляной кислоты (1 : 1) и водой и обрабатывают цинковой пылью.

К раствору, слитому с остатка цинка, прибавляют 4—6 капель 1-процентного спиртового раствора ацетилацетона. В присутствии *o*-диаминов появляется синяя или фиолетовая окраска.

Ди- и тринитробензолы окрашиваются ацетоном в 5-процентном растворе едкого натра в интенсивный красный или фиолетовый цвет [1].

Присутствие некоторых заместителей, например гидроксильных групп, мешает реакции.

Помимо ацетона окраску с ди- и тринитробензолами дают и некоторые другие кетоны и альдегиды, а также бензилцианид, малоновый эфир и цианоуксусный эфир. Изомерные динитробензолы отличаются по интенсивности окраски: *m*-динитробензол окрашивается более ярко, чем *o*-динитробензол.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

При количественном определении ароматических нитросоединений рекомендуется применять в качестве восстановителя амальгаму цинка, дающую

возможность
ствущих
приводится

В тол
трубкой, и
бензола, и
Смесь сил

в желтый

чение реа

вают водо

в мерную

реакционн

в колбу дл

раствора с

закрываю

центного р

перемешив

в колбу; т

тиосульф

1 мл С

Точно

зойная и

сульфоки

Жидк

ких минд

раствори

вается в

1 г бе

вляют 3,0

нагреваю

труют и н

пятить с

в случае

пурпурн

В тве

ны); в р

окраску

Нитр

иодида ка

кий синий

как алифа

реакцию

возможность провести восстановление многих нитросоединений до соответствующих аминов в течение нескольких минут [2]. В качестве примера ниже приводится описание определения нитробензола.

В толстостенную делительную воронку емкостью 250—300 мл со сливной трубкой, имеющей длину 4—5 см, вносят около 1 г точно взвешенного нитробензола, 20 мл 2-процентной амальгамы цинка и 50 мл 4 н. соляной кислоты. Смесь сильно встряхивают, причем образуется эмульсия, окрашенная вначале в желтый цвет. Через 3—5 мин. смесь обесцвечивается, что указывает на окончание реакции. Амальгаму сливают во вторую делительную воронку, промывают водой, содержащей соляную кислоту, и собирают промывные воды в мерную колбу емкостью 250 мл. В эту же колбу переносят количественно реакционную смесь и дополняют водой до метки. 50 мл раствора вливают в колбу для бромирования и обрабатывают их 1 г бромидом калия, 50 мл 0,2 н. раствора бромата калия и 10 мл концентрированной соляной кислоты. Колбу закрывают, тотчас вливают в верхнюю расширенную часть около 10 мл 40-процентного раствора иодида калия и оставляют смесь на 15 мин. при постоянном перемешивании. Удаляют пробку, причем раствор иодида калия вливается в колбу; титруют иод, выделившийся при действии избытка брома, раствором тиосульфата.

1 мл 0,2 н. раствора бромата соответствует 0,004101 г $C_6H_5-NO_2$.

Точно таким же путем могут быть определены *m*-динитробензол, нитробензойная и нитрокоричная кислоты, нитробензальдегид, нитротолуолы и нитросульфокислоты.

НИТРОБЕНЗОЛ $C_6H_5-NO_2$

М. в. 123,11

Жидкость светложелтого цвета, темнеющая при стоянии, имеет запах горьких миндалей; т. пл. 5,7°; т. кип. 210°; $d^{15}_4=1,20-1,21$; $n^{20}_D=1,5532$. Мало растворим в воде, растворим в спирте, эфире и бензоле. Легко восстанавливается в анилин.

ОТКРЫТИЕ НИТРОБЕНЗОЛА В БЕНЗАЛЬДЕГИДЕ

1 г бензальдегида растворяют в 25 мл спирта, разбавляют 25 мл воды, добавляют 3,0 г цинковых стружек и 10 мл разбавленной серной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане до исчезновения запаха бензальдегида, затем фильтруют и нагревают фильтрат для удаления спирта. Если теперь остаток прокипятить с несколькими каплями раствора гипохлорита кальция или натрия, то в случае присутствия в бензальдегиде нитробензола появляется красная или пурпурно-фиолетовая окраска.

НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯ $R-NO$

В твердом состоянии почти все нитрозосоединения бесцветны (бимолекулярны); в растворах и в расплавленном состоянии имеют синюю или зеленую окраску (мономолекулярны).

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

Нитрозосоединения выделяют немедленно иод из подкисленного раствора иодида калия; из раствора сероводорода выделяют серу и окрашивают в глубокий синий цвет раствор дифениламина в серной кислоте. Все нитрозосоединения как алифатического, так и ароматического ряда, за малым исключением, дают реакцию Либермана [3].

Несколько сантиграммов нитрозосоединения нагревают с небольшим количеством фенола и несколькими миллилитрами концентрированной серной кислоты, после охлаждения смесь выливают в воду. В присутствии избытка едкого натра появляется синяя или фиолетовая окраска. Нитрозосоединения реагируют с фенилгидразином, выделяя азот. Эта реакция предложена для количественного определения [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Bitto Bela, Ann., 269, 374 (1892); Antenner J., Mitt. Lebensmittelluntrs. Hyg., 28, 305 (1937); Z. analyt. Chem., 116, 442 (1939).
2. Lobunetz N., Z. analyt. Chem., 128, 279 (1948).
3. Liebermann C., Ber., 15 (1882): 2, 457 (1869); 7, 247, 287, 806, 1098 (1878).
4. Clauser, Ber., 34, 889 (1901); Clauser, Schweitzer, ibid., 35, 4280 (1902).

Амины явля
первичные, втор
тичные аммоние
ствием группы
пы $R_3\equiv N$.
Соединения
Основные свой
с органическим
сит от его строе
основаниями,
заместителей в
основные свой

Для откр
амины дают ха
со многими ми
ствие амина в
ляной или сер
себе в воде, п
пробе присутс
через некотор
амина и испо
и идентифици
жанию кисл
Очень м
или совсем н
гих металл
ных криста
с успехом
пригодны н
(см. Алкало
кислота Ре
Флавиа
ми аминами
Присут
пытуемую п
сухого хлор
творимые в
лическом в
Способн
аминов от д
дящиеся в с

Глава VIII

АМИНЫ

Амины являются основаниями и дают с кислотами соли. Различаются первичные, вторичные и третичные амины, к которым примыкают четвертичные аммониевые основания. Первичные амины характеризуются присутствием группы $R-NH_2$, вторичные—группы $R_2=NH$ и третичные—группы $R_3=N$.

Соединения, содержащие любую из этих групп, способны давать соли. Основные свойства аминов объясняются присутствием азота, связанного с органическим радикалом; большая или меньшая сила основности амина зависит от его строения; простые алифатические амины являются более сильными основаниями, чем соответственные ароматические амины, однако введение заместителей в бензольное кольцо может оказать значительное влияние на основные свойства ароматического амина.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

ОБРАЗОВАНИЕ СОЛЕЙ

Для открытия аминов могут быть использованы их основные свойства; амины дают характерные, в большинстве своем хорошо кристаллизующиеся соли со многими минеральными и органическими кислотами. Чтобы доказать присутствие амина в исследуемой пробе, последнюю обрабатывают разбавленной соляной или серной кислотой; если при этом вещество, нерастворимое само по себе в воде, перейдет в водный раствор, то вполне вероятно, что в исследуемой пробе присутствует амин. При этом во многих случаях удастся наблюдать, как через некоторое время начинает выпадать в виде кристаллического осадка соль амина и использованной для извлечения кислоты. Эту соль можно отделить и идентифицировать различным образом: по температуре плавления, по содержанию кислоты и по другим свойствам (см. ниже).

Очень многие хлористоводородные соли аминов дают плохо растворимые или совсем нерастворимые комплексные соединения с хлоридами платины и других металлов; некоторые из них выделяются в виде хорошо образованных кристаллов. Из органических кислот для получения солей аминов с успехом применяются винная, щавелевая и лимонная кислоты. Особенно пригодны нитрофенолы, такие как пикриновая кислота, нитрорезорцин и др. (см. Алкалоиды). Были рекомендованы и 2,4-динитробензойная кислота [1] и кислота Рейнеке [2].

Флавиановая кислота (2,4-динитронафтол-7-сульфокислота) дает со многими аминами характерные соли [3], трудно растворимые в воде и спирте.

Присутствие аминов можно обнаружить и другим способом, а именно: испытуемую пробу растворить в безводном эфире или бензоле и пропустить ток сухого хлористого водорода. Амины образуют хлористоводородные соли, нерастворимые в этих растворителях и выпадающие по большей части в кристаллическом виде. Эти соли удастся отделить простым отсасыванием.

Способность аминов к образованию солей используется и для отделения аминов от других органических соединений. Нерастворимые в воде амины, находящиеся в смеси с другими соединениями, также нерастворимыми в воде, удастся

отделить, обрабатывая смесь разбавленным водным раствором минеральной кислоты или осаждая в виде хлористоводородных солей из бензольного или эфирного раствора. Все преимущества на стороне последнего метода, так как осаждение хлористоводородных солей обычно протекает количественно и простое отсасывание и промывание тем же растворителем позволяет полностью отделить амины от других соединений.

АЦИЛИРОВАНИЕ

Ацилироваться могут первичные и вторичные амины, содержащие водород в группах NH_2 — и NH= , способный замещаться на кислотный остаток. Чаще всего ацилируют уксусной или бензойной кислотой, однако иногда представляется более удобным применять и некоторые другие кислоты.

Ацетилирование. В большинстве случаев ацетилирование аминов протекает очень легко. У анилина один из атомов водорода аминной группы удается заместить на ацетил просто при длительном кипячении с уксусной кислотой. Но, как правило, амины ацетилируют, действуя уксусным ангидридом или хлористым ацетилом. Скорость реакции различна в зависимости от строения амина; бывают случаи, когда ацетилирование достигается уже при комнатной температуре, но в большинстве случаев требуется нагревание. Иногда бывает совершенно излишним применять свободное основание; вполне возможно ацетилировать и хлористоводородные соли, добавив к реакционной смеси ацетат натрия для связывания соляной кислоты.

Ацетилирование хлористым ацетилом проводится либо без растворителя, либо в эфирном или бензольном растворе; часто пользуются в качестве растворителя также и разбавленной уксусной кислотой. К реакционной смеси прибавляют ацетат натрия для удаления свободной соляной кислоты. Ацетильный остаток можно выделить после гидролиза в виде уксусной кислоты, затем отогнать ее и в отгоне, если нет летучих аминов, определить количественно титрованием; в этом преимущество метода ацетилирования.

Пример. Ацетилирование анилина хлористым ацетилом. Прибавление к анилину первых капель хлористого ацетила вызывает бурную реакцию, которая в дальнейшем протекает спокойно. По окончании реакции реакционную смесь выливают в воду, причем выделяется кристаллический ацетанилид.

Аналогичным образом осуществляется и применяемое чаще всего ацетилирование уксусным ангидридом.

Если реакцию необходимо вести в растворителе, то в качестве последнего применяют индифферентные растворители, а также воду, водные растворы щелочей и, наконец, пиридин.

Бензоилирование. Бензоилирование аминов хлористым бензоилом проводится преимущественно в растворе бензола; для связывания образующейся соляной кислоты были предложены различные агенты: кристаллический гидрат окиси бария, этилат натрия, раствор едкого кали, карбонат кали, ацетат натрия и т. д. Иногда удается бензоилировать амины, действуя бензойным ангидридом или даже бензойной кислотой.

Пример. Бензоилирование анилина. 18 г анилина растворяют в 200 мл сухого эфира, добавляют 42 г тонко измельченного карбоната калия и нагревают с обратным холодильником на водяной бане. Постепенно из капельной воронки приливают 28 г свежеперегнанного хлористого бензоила и кипятят затем еще в течение 2 час. Эфир отгоняют, остаток промывают водой и хорошо отсасывают кристаллическую массу. После перекристаллизации бензанилид имеет т. пл. 163° .

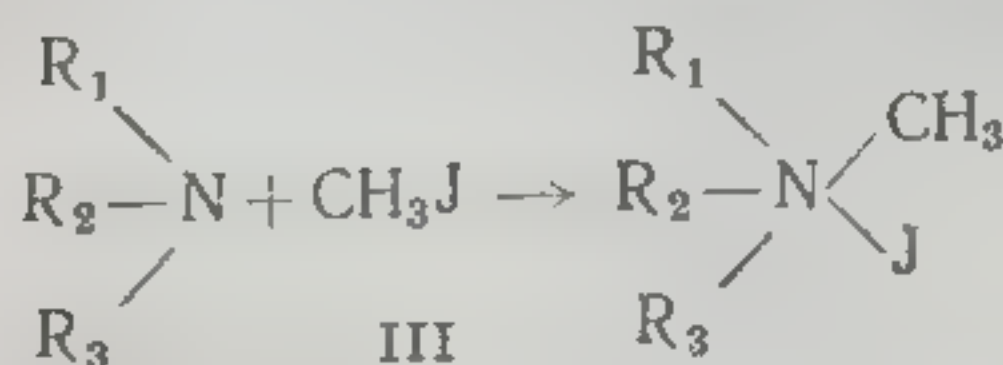
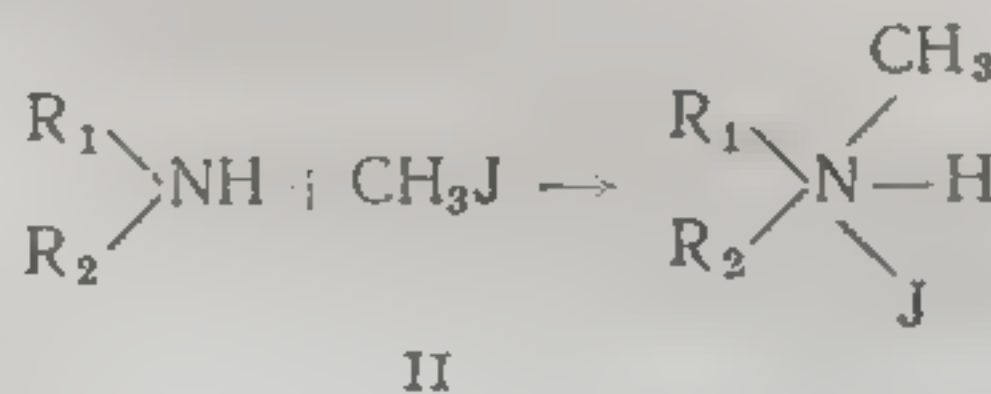
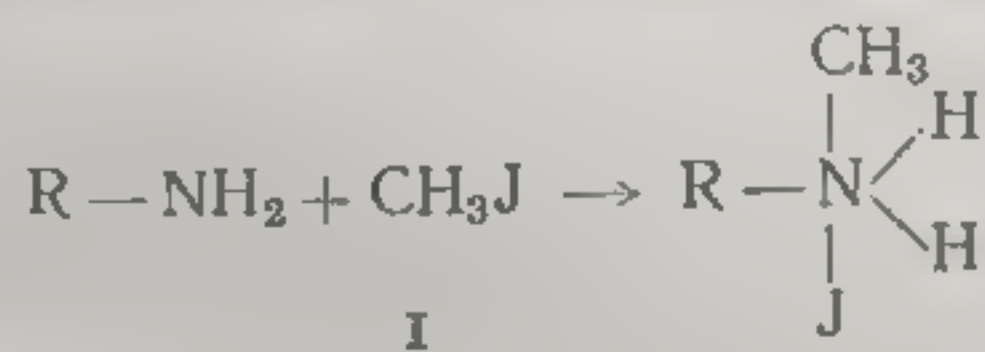
Ацетильные и бензоильные производные для всех простых первичных аминов ряда бензола и нафталина описаны в литературе, так что ацилирование этими двумя кислотами может служить и целям идентификации этих аминов.

Ацилирование бензол- и толуолсульфохлоридом. Ацилирование этими двумя сульфохлоридами проводят в присутствии щелочей. Первичные и вторичные амины дают соответствующие сульфонамиды, первичные R_1SO_2NH-R и вторичные $R_1-SO_2-N(R)_2$, из которых только первые растворяются в избытке щелочи. Третичные амины с сульфохлоридами не реагируют вовсе. Эта реакция позволяет разделить смеси оснований. Сульфонамиды первичных оснований могут быть выделены неизменными из щелочных растворов после подкисления. Испытуемое вещество или смесь, растворенные или суспендированные приблизительно в 10-процентном растворе едкого натра или кали, встряхивают с бензолсульфохлоридом, вносимым небольшими порциями. При нагревании бензолсульфохлорид довольно быстро вступает в реакцию. В заключение реакционную смесь нагревают практически до полного исчезновения запаха сульфохлорида, причем реакционная смесь должна до конца сохранять щелочную реакцию. Сульфонамиды вторичных оснований выпадают в твердом виде или в виде масла; сульфонамиды первичных оснований можно выделить после подкисления, причем эти сульфонамиды выделяются по большей части в кристаллическом виде в достаточном чистом состоянии; не вступающие в реакцию третичные основания отделяются соответствующей обработкой, например, их растворяют в водных растворах кислот в виде солей или отгоняют паром. Следует помнить, однако, что некоторые первичные амины (анилин, бензиламин и др.) могут дать при действии большого избытка сульфохлорида в качестве побочных продуктов некоторое количество дисульфонамидов, которые вследствие нерастворимости в щелочах можно принять за вторичные основания. Кроме того, бензолсульфонамиды первичных алифатических и гидрированных циклических оснований, начиная от C_7 , дают нерастворимые в избытке щелочей, разлагаемые водой щелочные соли.

Для получения замещенных сульфонамидов предложено пользоваться также антрахинонсульфохлоридом, β -нафталинсульфохлоридом и бензилсульфохлоридом.

АЛКИЛИРОВАНИЕ

Амины легко присоединяют галоидалкилы. Чаще всего для алкилирования применяют иодистый метил и в результате реакции получают из первичных аминов иодистые метилалкиламины, из вторичных аминов—иодистые метилдиалкиламины, третичные амины дают иодистые метилтриалкиламины.

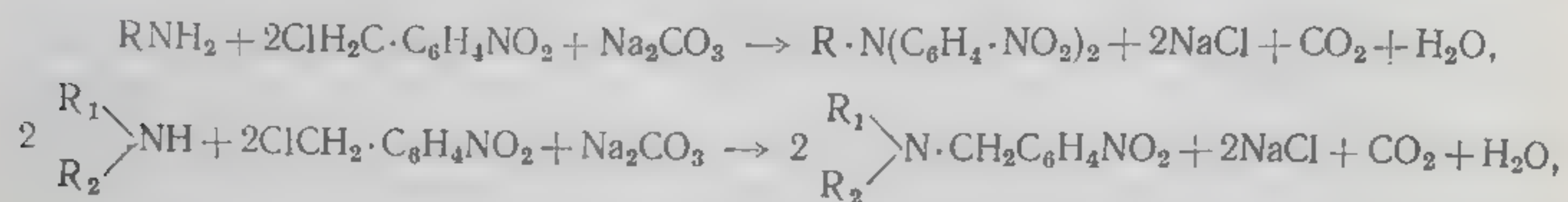


Свободные вторичные и третичные основания, а также четвертичные аммониевые основания выделяются из иодистых солей, образующихся при реакции метилирования действием едкого натра или кали или в случае четвертичных оснований влажной окиси серебра.

Метилирование в присутствии избытка иодистого метила не останавливается на одной какой-либо стадии; по большей части, в результате реакции

получается смесь трех соединений и только в лучшем случае удается получить полностью четвертичное аммониевое основание.

Получение нитробензиламинов. Многие первичные и вторичные амины дают при действии хлористого или бромистого *p*-нитробензила в присутствии карбоната натрия *p*-нитробензилпроизводные согласно уравнениям [4]:



0,5 г первичного амина и 1,5 г хлористого *p*-нитробензила растворяют в 10—20 мл спирта, добавляют 0,4 г карбоната натрия в 5 мл воды и кипятят смесь в течение одного часа с обратным холодильником. После разбавления водой продукт реакции выпадает в твердом виде; его очищают перекристаллизацией.

При получении нитробензилпроизводных вторичных аминов применяют следующие количества: 0,5 г амина, 0,75 г хлористого *p*-нитробензила и 0,2 г карбоната натрия; первичных диаминов—0,5 г диамина, 2,5 г хлористого *p*-нитробензила и 0,8 г карбоната натрия. В табл. 16 приведены данные о цвете и температурах плавления некоторых *p*-нитробензилпроизводных аминов.

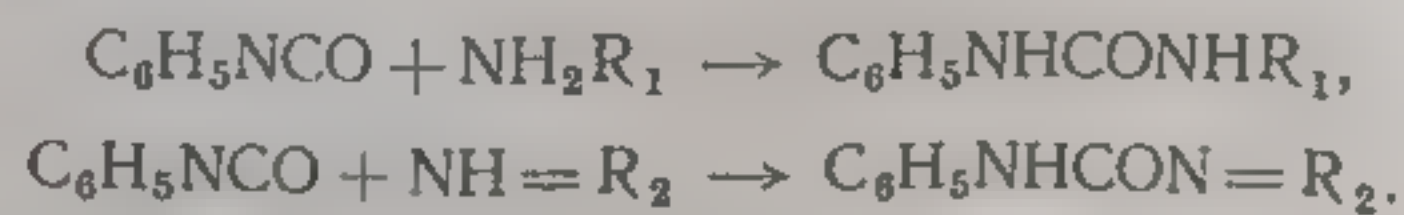
Таблица 16

Цвет и температуры плавления некоторых
p-нитробензилпроизводных аминов

<i>p</i> -Нитробензилпроизводные	Цвет	Т. пл., °C
Метиламина	Светложелтый	102
Этиламина	»	67
Бензиламина	»	144
Анилина	Яркожелтый	168
Этиланилина	»	67
Дифениламина	»	96
<i>p</i> -Аминодиметиланилина	Кирпично-красный	210
<i>o</i> -Фенилендиамина	»	198
<i>p</i> -Фенилендиамина	»	225
Бензидина	»	228

РЕАКЦИЯ С ФЕНИЛИЗОЦИАНАТОМ

Первичные и вторичные амины реагируют с фенилизоцианатом и дают фенилированные мочевины:



9,3 г анилина растворяют в 50 мл петролейного эфира, обрабатывают 12,0 г фенилизоцианата и нагревают на водяной бане. Реакция протекает очень быстро, и после удаления петролейного эфира остается симметричная дифенилмочевина в виде твердой массы.

Вместо фенилизоцианата можно применять и нафтилизоцианат.

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакция с хромовой смесью [5, 6]. 3 капли или 0,2 г испытуемого амина растворяют в 2 мл 50-процентной серной кислоты, раствор нагревают до 60—70° и добавляют 3 капли насыщенного раствора бихромата калия. Всю реакционную смесь выливают в 800 мл воды, тщательно перемешивают и подщелачивают аммиаком. Анилин дает пурпурную окраску, сохраняющуюся после разбавления водой и слегка темнеющую после подщелачивания. *о*-Толуидин дает постепенно синюю окраску, переходящую в пурпурную после выливания смеси в воду, в оранжево-желтую после перемешивания и в светлосинюю после добавления аммиака. *м*-Толуидин дает зеленую окраску, переходящую в воде в коричневую и при действии аммиака в темнопурпурную. *п*-Толуидин дает коричневатую-красную окраску, переходящую при разбавлении водой в соломенно-желтую и темнеющую после добавления аммиака.

Реакция с ванилином и соляной кислотой. Амины дают окраски с спиртовым раствором ванилина и соляной кислотой [7]; один кристаллик или каплю амина помещают в фарфоровую чашку, растворяют в 1—2 мл разбавленного спирта, туда же вносят несколько кристалликов ванилина и выпаривают почти досуха на водяной бане; часто уже в этот момент появляется окраска. Добавляют 2—3 капли 20-процентной соляной кислоты, слегка перемешивают, вращая чашку, и снова выпаривают на водяной бане досуха.

Проба выпаривается очень быстро, окраска, появившаяся до прибавления соляной кислоты, больше не изменяется. Вливают 1—2 мл воды, прибавляют аммиак, а затем снова подкисляют и наблюдают изменение окраски. Вторую пробу подкисляют вместо соляной кислоты 25-процентной серной кислотой. Контрольный опыт обязателен.

Анилин, сульфаниловая кислота, антраниловая кислота, α -нафтиламин, α -аланин дают до подкисления красивую желтую окраску, усиливающуюся после добавления кислоты; после прибавления аммиака желтая окраска исчезает. *м*-Толуидин дает осадок в виде бесцветных игл (ванилаль-*м*-толуидин), растворяющийся в спирте и уксусной кислоте с яркой желтой окраской. β -Нафтиламин также дает осадок в виде игл, раствор которых в спирте, бензоле и других органических растворителях имеет синюю флуоресценцию. В случае дифениламина подкисление соляной кислотой вызывает появление интенсивной желтой окраски, изменяющейся после высушивания в ультрамариново-синюю. Аналогичные окраски дают и *м*- и *п*-фенилендиамин.

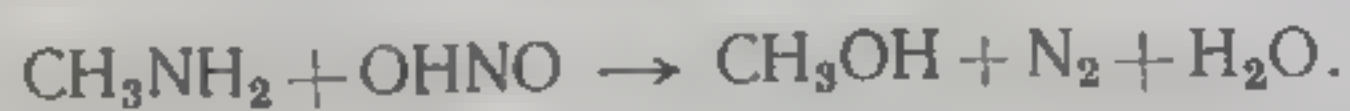
Многие амины дают окраску при действии фурфурола в растворе уксусной кислоты. См. Альдегиды, стр. 171.

О применении *м*-нитрофенилизотиоцианата для открытия аминов и 3,5-динитробензазида для открытия первичных и вторичных аминов см. [8].

РЕАКЦИИ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ РАЗЛИЧИТЬ ПЕРВИЧНЫЕ, ВТОРИЧНЫЕ И ТРЕТИЧНЫЕ АМИНЫ

ПЕРВИЧНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

Алифатические первичные амины при действии азотистой кислоты дают первичные спирты, выделяя свободный азот:

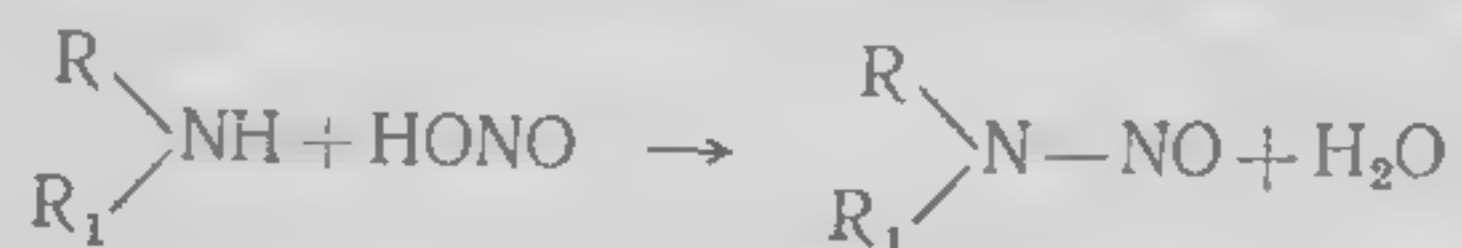


На основе этой реакции разработан метод определения первичных аминов, первоначально предназначавшийся для анализа аминокислот (метод ван Сляйка). Количество амина вычисляют на основании объема выделяющегося азота, измеряемого в соответствующей аппаратуре (см. стр. 145).

О реакции с арилсульфохлоридами см. на стр. 137.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ВТОРИЧНЫЕ АМИНЫ

Алифатические вторичные амины дают с азотистой кислотой нитрозамины



Нитрозамины представляют собой нейтральные желтые или красновато-желтые тяжелые жидкости, нерастворимые в воде и в большинстве случаев летучие с водяным паром.

Для получения нитрозосоединений концентрированный раствор хлористоводородной соли амина обрабатывают концентрированным раствором нитрита калия. Нитрозамин выделяется в виде темного масла, которое извлекают эфиром.

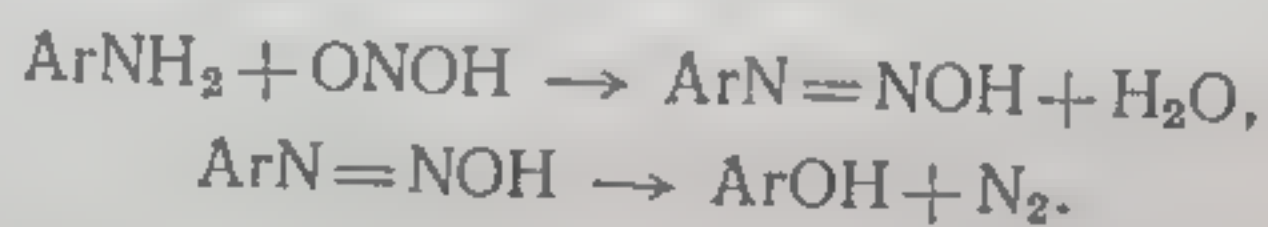
Синяя окраска, наблюдающаяся при действии ацетальдегида (акролеина) на смесь нитропруссиды натрия и пиперидина, появляется и в присутствии других вторичных аминов. Эта реакция в соответственных условиях может быть использована вообще как метод открытия вторичных аминов [9].

Исследуемый водный раствор обрабатывают несколькими каплями 1-процентного раствора нитропруссиды натрия, к которому добавлена $1/10$ часть (по объему) ацетальдегида. Вторичные амины дают синюю, достигающую до фиолетовой, окраску.

О реакции с арилсульфохлоридами см. на стр. 137.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПЕРВИЧНЫЕ АМИНЫ

Ароматические первичные амины дают с азотистой кислотой в соответствующих температурных условиях диазосоединения, которые только при кипячении с водой отщепляют азот и образуют фенолы:



Для качественного определения используют реакцию сочетания этих диазосоединений с фенолами, дающую азокрасители. В качестве второго компонента выбирается преимущественно α -нафтол или нафтолсульфокислоты, такие как соль R или соль Шефера.

Ход определения. 0,2—0,4 г испытуемого амина растворяют в 3 мл 35-процентной соляной кислоты и разбавляют до 50 мл. Этот раствор охлаждают до 0° и приливают к нему по каплям 10-процентный раствор нитрита натрия до тех пор, пока этот последний не окажется в небольшом избытке (проба с иодкрахмальной бумажкой). 1—2 капли диазораствора помещают на кусочек фильтровальной бумаги и наносят рядом несколько капель щелочного раствора α -нафтола. На месте соприкосновения обеих капель в случае присутствия первичного амина появляется красная окраска (образование азокрасителя, см. стр. 102).

Ароматические первичные амины дают при кипячении с хлороформом в растворе едкого натра изонитрилы, легко обнаруживаемые по их резкому отвратительному запаху [10], (см. стр. 43).

Несколько сантиграммов основания растворяют в 3 мл спирта и обрабатывают 5 мл 2,0 н. спиртового раствора едкого кали. К смеси приливают несколько капель хлороформа и слегка нагревают. Вскоре появляется характерный запах изонитрила. Реакция имеет почти общее применение и различается для отдельных аминов лишь скоростью протекания.

Первичные ароматические амины дают с фурфуролом в уксуснокислом растворе окраску различного цвета, усиливающуюся после добавления соляной кислоты [11].

Одну каплю или несколько сантиграммов амина помещают на часовое стекло, прибавляют 1—2 капли уксуснокислого раствора фурфурола (1 : 5) и каплю соляной кислоты. Свободные основания, такие как фенетидин или бензидин, дают сразу эозиново-красную окраску; ацилированные амины—ацетанилид, фенацетин, лактофенин—дают окраску только после предварительного нагревания со щелочами; присутствие в молекуле амина фенольной группы придает окраске желтоватый оттенок. Эту реакцию дают как основания, содержащие мышьяк, например атоксил, так и диамины; не дают ее алифатические и циклические вторичные амины.

Некоторые ароматические первичные амины дают характерную окраску со смесью бихромата и серной кислоты [5, 6].

Ароматические первичные амины в присутствии соляной кислоты окрашивают спиртовые растворы ванилина [7].

О микрохимическом открытии первичных ароматических аминов см. [12]. Следует указать еще некоторые реакции, которые иногда могут помочь в идентификации преимущественно первичных ароматических аминов: 1) присоединение циановой кислоты с образованием моноарилмочевин $R-NH-CO-NH_2$; 2) превращение в симметричные диарилтиомочевины под действием сероуглерода $RNH-CS-NH-R$.

1) К раствору амина в уксусной кислоте прибавляют по каплям при перемешивании и соответствующем охлаждении водный раствор цианата калия. Вскоре начинает выделяться продукт реакции—замещенная мочеви́на. Ее очищают перекристаллизацией и идентифицируют по температуре плавления.

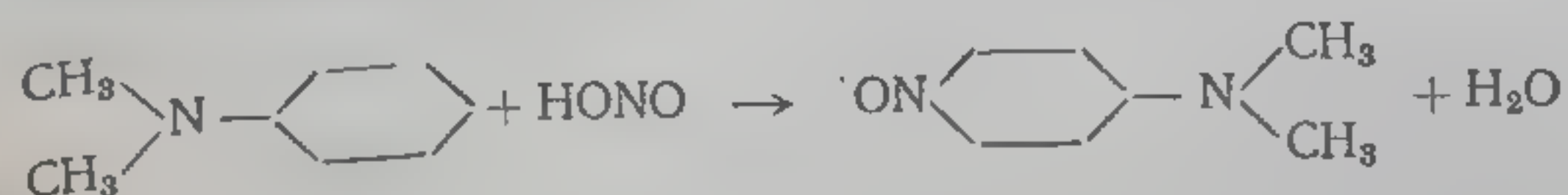
2) Реакцию образования диарилтиомочевины, протекающую вообще очень медленно даже при кипячении с обратным холодильником, удается закончить в течение нескольких минут в следующих условиях: в склянку с пришлифованной пробкой, где уже налита смесь амина и сероуглерода (2 моля + 1 моль), прибавляют 1 моль перекиси водорода в виде 3—5-процентного раствора, приготовленного из пергидроля. При сильном встряхивании начинается с разогреванием образование тиомочевины, выпадающей в смеси с серой. Тиомочевину очищают перекристаллизацией. Твердые амины предварительно растворяют в ацетоне. О реакции с арилсульфохлоридами см. на стр. 137.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ВТОРИЧНЫЕ АМИНЫ

Ароматические вторичные амины дают с азотистой кислотой нитрозамины, точно так же, как и вторичные алифатические амины. Нитрозамины нерастворимы в воде, но по большей части обладают хорошей кристаллизационной способностью и перегоняются с паром без разложения.

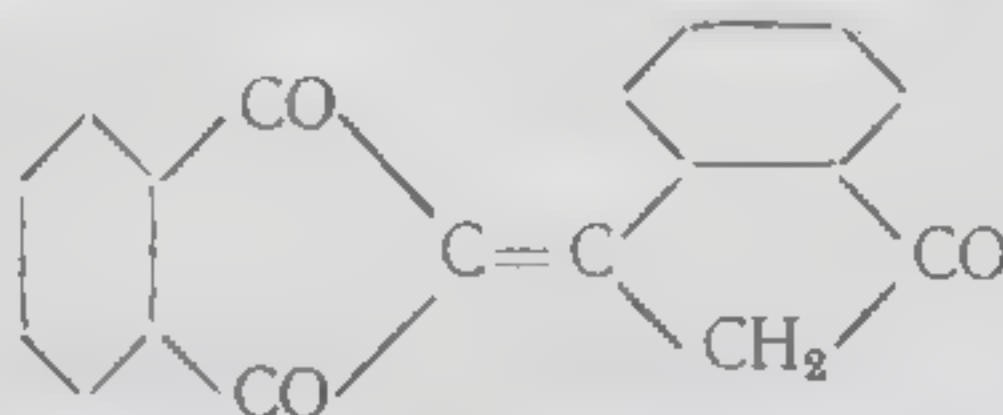
АРОМАТИЧЕСКИЕ ТРЕТИЧНЫЕ АМИНЫ

В то время как третичные алифатические амины не реагируют с азотистой кислотой, ароматические третичные амины, имеющие свободным *пара*-положение, дают замещенные в ядре *п*-нитрозосоединения, например диметиланилин дает *п*-нитрозодиметиланилин:



Во многих случаях вследствие нитрующего действия азотистой кислоты образуются одновременно нитро-, динитро- и нитронитрозосоединения. Если *пара*-положение замещено, то реакция не имеет места.

ОБЩАЯ РЕАКЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ И АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ [13]



Биндон (ангидро-бис-индандион) в растворе ледяной уксусной кислоты представляет собой общий реактив для открытия первичных аминогрупп. Ароматические первичные амины дают с биндоном синюю и в очень разбавленных растворах зеленую окраску, алифатические первичные амины—фиолетовую окраску. Положительную реакцию дают также все моно-, ди- и полиамины, не содержащие других функциональных групп; единственное исключение составляет перинафтилендиамин.

Чувствительность реакции у ароматических полиаминов зависит от взаимного расположения аминогрупп и падает по мере их сближения. Чувствительность реакции для первичных ароматических аминов, имеющих другие функциональные группы, зависит в большей мере от характера и положения заместителей. Присутствие галоидов, карбонильной группы, гидроксильной группы, как свободной, так и в виде простого или сложного эфира, карбоксильной группы, также в свободном виде и в виде сложного эфира, не мешает реакции; однако чувствительность реакции несколько понижена у *о*-замещенных соединений, а синяя окраска в таких случаях приобретает более или менее заметный фиолетовый оттенок. Значительно понижает чувствительность реакции введение нитрогруппы в *мета*- и *пара*-положения по отношению к аминогруппе; *орто*-нитроамины не реагируют совершенно. Хотя свободные сульфогруппы и мешают реакции, но ее удается осуществить в присутствии ацетата натрия, так как соли сульфокислот подобно сульфонидам не препятствуют реакции. Накопление в молекуле отрицательных групп понижает чувствительность, и, наконец, реакция может совершенно прекратиться. Красители, имеющие первичную аминную группу, не дают положительной реакции до тех пор, пока не будет разрушена хромофорная группа.

Присутствие других функциональных групп меньше отражается на реакционной способности алифатических аминов, чем ароматических соединений. Положительную реакцию с биндоном дают аминоспирты, аминоальдегиды, аминокетоны, соединения, имеющие ароматические или гетероциклические радикалы, пептиды, пептоны и белки.

Среди вторичных аминов положительную реакцию дают только амины, имеющие одновременно и алифатический и ароматический радикалы. Но в этих случаях реакция не чувствительна. Чисто ароматические вторичные амины не дают реакции с биндоном. Также не реагируют и соединения с одной или несколькими третичными аминогруппами, за исключением гексаметилен-тетрамина, дающего зеленую окраску.

Ход испытания. Небольшое количество вещества, испытываемого на присутствие первичного амина, растворяют или суспендируют в ледяной уксусной кислоте*, вносят чистый биндон, и если испытание производится с солью амина, то добавляют ацетат натрия; смесь кипятят в течение нескольких минут. В зависимости от концентрации амина уже при кипячении или только после охлаждения появляется окраска.

При очень низком содержании амина окраска может появиться иногда только через несколько часов, в таких случаях полезно увеличить время нагре-

* Для испытания можно применять также растворы аминов в спирте, эфире, петролейном эфире, бензоле и других нейтральных растворителях, которые улетучиваются во время кипячения с уксусной кислотой.

вания до 15—20
встряхивая смесью
О пригот
в 50 частях х
Цветная р
у которых оди
с метилбиндо
ную реакцию м
ароматических
ценных.

Амины как
чественно титро
ности отдельны
пример, тримети
ной кислоты, по
имеет выбор ин
жевый, иногда
(например, пир
смесь равных ча
того и такого же
в сине-фиолетов

Для колич
(так называемая
слот к аминам
свойств аминов,
теля первоначал
[16]. Индикатор

Данные, по
нейшем метод бы
водорода в хлорс
фокислоты, титр
ное изучение вл
вание в открыт
женное ранее т
с применением

В качестве
тельно галоидо
хлорэтилен и м
лях при услови
в то время как
и сложных эф

Этим метод
творяющиеся
основными сво
ваны по причи
для определен
ненасыщенные
ведут себя по
аминов, имеют
тера, числа и
обладают сил

вания до 15—20 мин. Избыток реактива удастся выделить полностью, сильно встряхивая смесь после охлаждения.

О приготовлении биндона см. [14]. Одна часть биндона растворяется в 50 частях холодной и 15 частях горячей уксусной кислоты.

Цветная реакция с метилбиндоном [15]. Многие ароматические амины, у которых один или два водорода аминогруппы замещены радикалами, дают с метилбиндоном в ледяной уксусной кислоте зеленую окраску. Положительную реакцию можно наблюдать для всех ароматических первичных аминов, ароматических первичных диаминов, кроме *орто*-диаминов и многих их замещенных.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОВ

Амины как основания способны к образованию солей, и их удастся количественно титровать кислотами. Условия титрования зависят от силы основности отдельных аминов, вообще весьма различной. Существуют амины (например, триметиламин), которые можно титровать прямо 1,0 н. раствором соляной кислоты, подобно аммиаку. Наибольшее значение при титровании аминов имеет выбор индикатора. В большинстве случаев применяют метиловый оранжевый, иногда тимоловый синий, в случае же особенно слабых оснований (например, пиридина) рекомендуются смешанные индикаторы, например смесь равных частей 0,1-процентного спиртового раствора диметилового желтого и такого же раствора метиленового синего. Титрование ведут до перехода в сине-фиолетовый цвет.

Для количественного определения аминов предложен объемный метод (так называемая «аминометрия»), основанный на реакции присоединения кислот к аминам в условиях, совершенно исключающих проявление основных свойств аминов, т. е. при отсутствии воды, спирта и т. п. В качестве растворителя первоначально применялся бензол, позднее замененный хлороформом [16]. Индикатором служит диметиламиноазобензол.

Данные, получаемые по этому методу, вполне удовлетворительны. В дальнейшем метод был улучшен тем, что вместо неустойчивых растворов хлористого водорода в хлороформе были применены хлороформные растворы *п*-толуолсульфокислоты, титр которых устанавливался по гексаметилентетрамину. Тщательное изучение влияния влаги на результаты титрования показало, что титрование в открытых сосудах дает результаты несколько не хуже, чем предложенное ранее титрование в колбах, снабженных хлоркальциевыми трубками, с применением мешалки без доступа воздуха.

В качестве растворителей для испытуемого амина применяются исключительно галоидопроизводные—хлороформ, четыреххлористый углерод, тетрахлорэтилен и метиленхлорид. Переход окраски индикатора в этих растворителях при условии правильно выбранной концентрации индикатора очень резкий, в то время как в других растворителях—углеводородах, спиртах, простых и сложных эфирах—переход нерезкий или совершенно неулавливаемый.

Этим методом не могут быть определены слишком летучие амины, не растворяющиеся в перечисленных растворителях или обладающие слабыми основными свойствами. Из низкомолекулярных аминов не могут быть оттитрованы по причине летучести первичные амины, наоборот, метод вполне пригоден для определения вторичных и третичных аминов. Исключены также летучие для определения ненасыщенные амины и диамины, к тому же вызывающие помутнение в реакционной смеси. Ароматические амины, имеющие аминогруппу в боковой цепи, ведут себя подобно алифатическим. Возможность титрования ароматических аминов, имеющих аминогруппу в ядре, в большой мере зависит от характера, числа и положения других заместителей. Анилин, α - и β -нафтиламины, 4-бром-1-нафтиламин—средними, обладают сильными основными свойствами.

1-бром-2-нафтиламин—очень слабыми основными свойствами. Как самим автором, так и другими исследователями отмечен ряд аномалий [17].

Весьма неодинаково поведение гетероциклических аминов; конец титрования, нерезкий для пиридина, хорошо улавливается в случае хинолина; акридин вследствие появления при титровании мути титруется с трудом. Большую часть алкалоидов удастся очень точно определить аминотитрически.

Приготовление 0,05 н. раствора толуюсульфокислоты. 8,6 г безводной *п*-толуолсульфокислоты растворяют в 1 л хлороформа. Для установки титра точную навеску гексаметилентетрамина 0,05 г (*a*) растворяют в 10 мл хлороформа и по добавлении в качестве индикатора 5 капель 0,05-процентного раствора диметиламиноазобензола в хлороформе титруют приготовленным раствором *п*-толуолсульфокислоты (*b*) до перехода окраски из желтой в красную.

$$\text{Фактор пересчета} = \frac{142,7 \cdot a}{b}$$

Ход определения. Навеску испытуемого амина помещают в маленький стакан и титруют раствором *п*-толуолсульфокислоты в присутствии 5 капель индикатора до появления красного цвета. Как при установке титра, так и при определении конец титрования удастся сделать более резким, добавив к титруемому раствору 1% чистого фенола.

Предложен упрощенный способ анализа смесей моно-, ди- и триалкиламинов, имеющих одинаковые радикалы [18].

Все амины в сумме выделяются в виде хлористоводородных солей и в них титрованием определяется средний молекулярный вес. Затем из всех аминов определяется количество первичных аминов по методу ван Сляйка, так как это определение проще и точнее других. На основании полученных данных путем расчета или по графику вычисляют количество вторичных и третичных аминов.

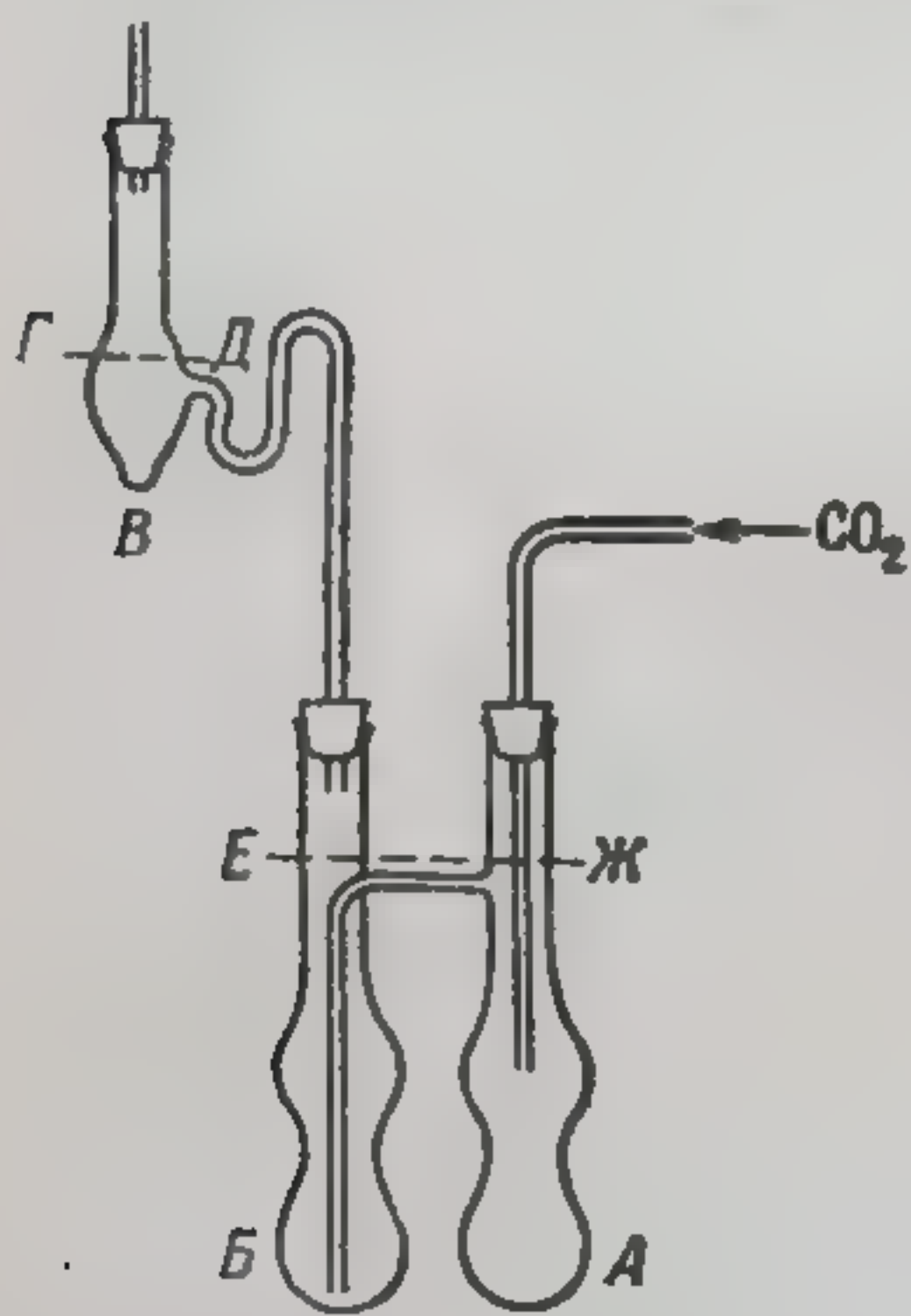


Рис. 15.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛИМИДНЫХ ГРУПП

Амины, метилированные при азоте, образуют при действии иодистоводородной кислоты при 200—300° иодистый метил, дающий с нитратом серебра иодид серебра. Поэтому метилимидные группы могут быть определены подобно метоксильным группам.

Прибор для определения метилимидных групп (рис. 15) состоит из двух колб А и Б, соединенных трубкой, доходящей в колбке Б до дна. Колбочка А закрывается пробкой, в которую вставлена трубка для пропуска углекислоты, колбочка Б соединена с насадкой В.

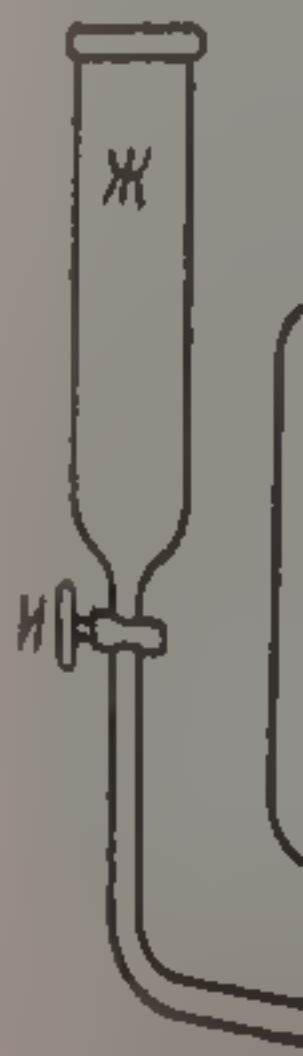
В колбочку А помещают навеску анализируемого вещества (0,1—0,3 г), добавляют 5—6-кратное количество иодида аммония и приливают иодистоводородную кислоту в таком количестве, чтобы после отгонки в насадку В она заполнила в ней объем до метки Г—Д.

Колбочку Б заполняют асбестом; полезно немного асбеста прибавить и в колбу А, чтобы избежать толчков при нагревании. Насадка соединена с обратным холодильником или прибором Г. Мейера (см. рис. 10) [19]. К последнему присоединены, как и при определении метоксильных групп, два поглотителя, наполненные водноспиртовым раствором нитрата серебра. Через прибор пропускают довольно быстрый ток углекислоты и сдвоенные колбочки

нагревают на
делена перегр
гревание колб
Сначала
колбочка А. И
перегоняется в
песком и нагре
ная кислота по
жения основно
при нагревани
вается, как и
AgI соответств

КОЛИЧЕ

В основе м
ных алифатиче
изводится в пр
прибора, обозн



Окислы аз
перманганатом
Необходимо
натрия; 2) рас
3) ледяная ук
Ход оп
скую пипетку
а уравнительн
наливают та
пипеткой. Оп

* Кран К
10 н. Бауер

нагревают на медной песчаной бани с жестяным дном. Песчаная баня разделена перегородкой на два гнезда, что позволяет осуществить раздельное нагревание колбочек *А* и *Б*. Колбочки погружаются в песок до линии *Е—Ж*.

Сначала наполняют песком и нагревают ту часть бани, где находится колбочка *А*. Иодистоводородная кислота, налитая в колбочку *А*, частично перегоняется в колбочку *Б* и далее в насадку *В*. Затем постепенно наполняют песком и нагревают ту часть бани, где находится колбочка *Б*. Иодистоводородная кислота переходит полностью в насадку *В* и удерживает продукты разложения основного характера, обычно увлекаемые углекислотой. Выделяющийся при нагревании иодистый метил осаждается нитратом серебра и далее обрабатывается, как и в случае определения метоксильных групп (см. стр. 120). 1,0 г AgI соответствует 0,0638 г CH_3 .

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОГРУПП

В основе метода ван Сляйка [20] лежит описанная выше реакция первичных алифатических аминов с азотистой кислотой. Определение азота производится в приборе, изображенном на рис. 16. Реакция протекает в части прибора, обозначенной *Д*, а выделяющийся азот улавливается в бюретке *Б*.

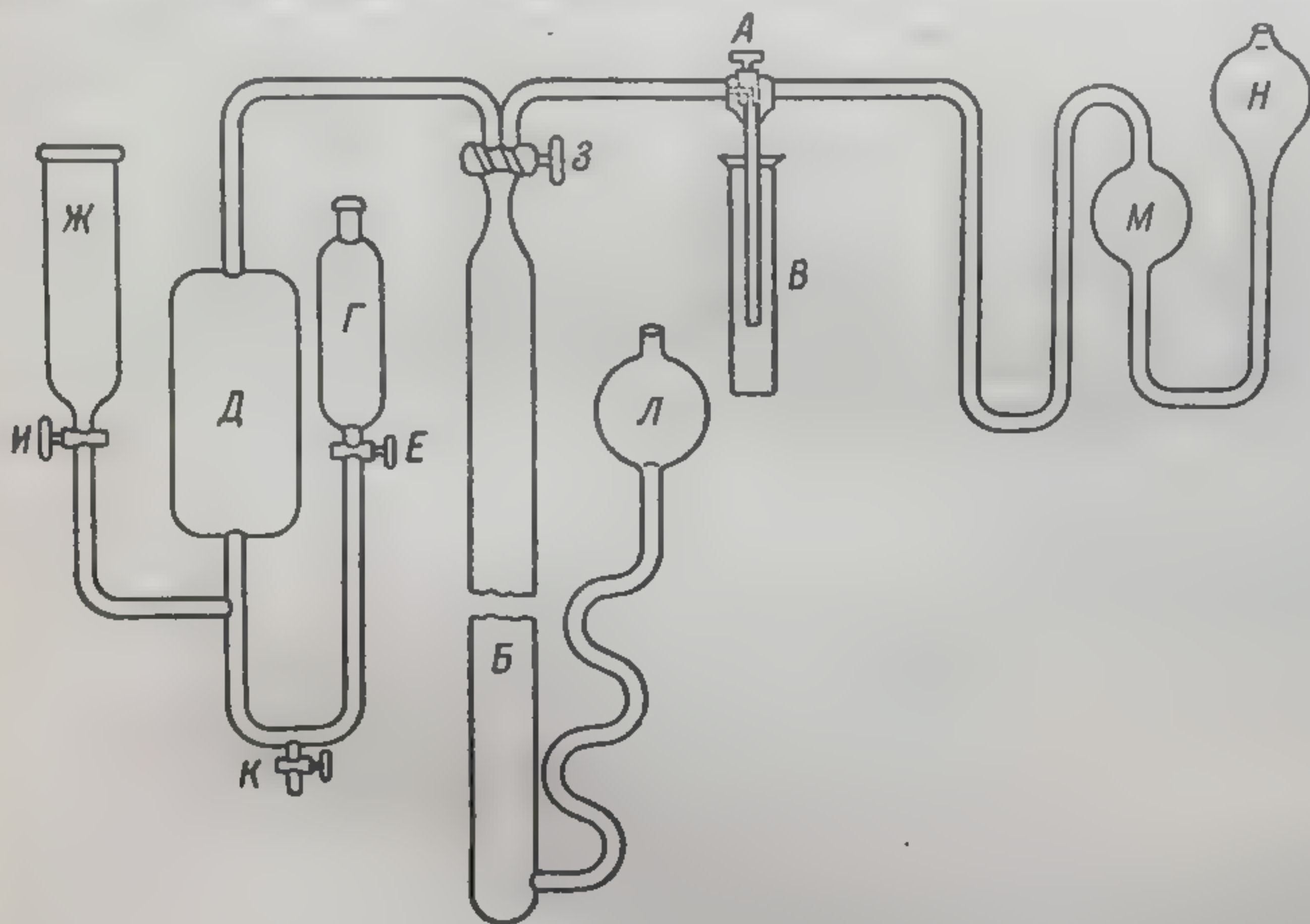


Рис. 16.

Окислы азота, образующиеся при реакции наряду с азотом, удаляются перманганатом калия; с этой целью к прибору присоединена пипетка Гемпеля.

Необходимые реактивы. 1) 30-процентный раствор нитрита натрия; 2) раствор 50,0 г перманганата калия и 25,0 г едкого кали в 1 л воды; 3) ледяная уксусная кислота.

Ход определения. Закрыв краны *И*, *Е* и *К** наполняют гемпелевскую пипетку наполовину раствором перманганата калия через воронку *Н*, а уравнивательный сосуд *Л* газовой бюретки водой. Трехходовый кран *А* устанавливают таким образом, чтобы бюретка *Б* была соединена с гемпелевской пипеткой. Опуская сосуд *Л*, пересасывают воздух из шара *М* в бюретку *Б*, пипеткой.

* Кран *К* предназначен для более удобной очистки прибора.

причем раствор перманганата из пипетки Гемпеля доходит до крана *A*. Затем кран *A* устанавливают в таком положении, чтобы ловушка *B* была соединена с бюреткой *B*. В воронку *Г* вливают 28 мл раствора нитрита натрия и при помощи крана *З* соединяют бюретку *B* с сосудом *Д*. Открывают кран *Е* и, поднимая и опуская уравнительный сосуд *Л*, переводят раствор нитрита натрия в сосуд *Д*, оставляя некоторое количество раствора в воронке *Г*; затем кран *Е* закрывают.

Воздух, находящийся в бюретке, вытесняют через кран *З* в ловушку *B*, поднимая уравнительный сосуд до тех пор, пока вода не достигнет крана *A*; тогда закрывают кран *З* и вливают в воронку *Ж* при закрытом кране *И* анализируемый раствор. Кран *З* устанавливают в такое положение, чтобы сосуд *Д* был соединен с бюреткой *B*, в воронку *Г* вливают 7 мл ледяной уксусной кислоты и, опуская сосуд *Л* при открытом кране *Е*, засасывают ее в сосуд *Д*, причем некоторое количество уксусной кислоты должно остаться в воронке *Г*. Выделяющийся газ вытесняет воздух из сосуда *Д*. Когда в газовой бюретке *B* соберется около 50 мл газа, закрывают кран *З* и открывают кран *Е*, чтобы вытеснить через воронку *Г* воздух, находящийся под краном. Снова закрывают кран *Е*. Газ из бюретки *B* вытесняют через кран *З* и открытый кран *A*. Когда вода дойдет до крана *A*, снова закрывают кран *З*. Теперь производят испытание на полноту удаления воздуха из сосуда *Д*, для чего соединяют сосуд *Д* с бюреткой *B* при помощи крана *З*. Если в бюретке больше воздух не собирается, то переводят раствор анализируемого вещества из воронки *Ж* в сосуд *Д*, опуская уравнительный сосуд *Л* при открытых кранах *И* и *З*. Воронку *Ж* два раза обмывают водой по 5 мл и снова закрывают кран *И*. Реакция заканчивается в течение 5 мин., и столб воды в *B* перестает опускаться. Теперь соединяют бюретку *B* и пипетку *М* при помощи кранов *A* и *З* и переводят газ, поднимая уравнительный шар, из бюретки *B* в пипетку *М* так, чтобы вода дошла до крана *A*.

Закрывают кран *З*, встряхивают в течение нескольких минут пипетку Гемпеля, чтобы раствор перманганата поглотил окислы азота. Остаток газа, представляющий собой азот, выделившийся в результате реакции между аминогруппой и азотистой кислотой, снова переводят в бюретку *B*, опуская соответственным образом уравнительный сосуд, и измеряют объем газа. В контрольном опыте определяют величину поправки. Имеется описание несколько измененного прибора, в котором частичное поглощение окислов азота в гемпелевской пипетке достигается во время самой реакции [21].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПЕРВИЧНЫХ АМИНОГРУПП

а) Реакция сочетания ароматических первичных аминов с фенолами, описанная выше, лежит в основе метода количественного определения [22]. 7—8 г амина растворяют в 30 мл соляной кислоты и разбавляют водой до 100 мл. Для определения отбирают пипеткой от этого раствора 10 мл. Амин диазотируют, добавляя 10-процентный раствор нитрита натрия и проверяя наличие его пробой с иодкрахмальной бумажкой; избыток нитрита натрия удаляют при помощи мочевины и приливают раствор *R*-соли [*R*-кислота или β-нафталиндисульфокислота $C_8H_7(OH)(SO_3H)(SO_3H)$], содержащий в 1 л количество соли, эквивалентное примерно 10,0 г нафтола. Краситель высаливают, добавив поваренную соль, отфильтровывают и в фильтрате проверяют полноту осаждения диазораствора, добавляя снова раствор *R*-соли. Этот же фильтрат испытывают, с другой стороны, на присутствие избытка *R*-соли; путем повторных измерений устанавливают точное количество раствора *R*-соли, необходимое для связывания всего диазораствора. По количеству израсходованного на титрование раствора *R*-соли вычисляют и количество первичного амина.

Высаливание
чтобы не осаж-
осаждения
выше истин-
б) Перв-
ное диазосо-
нии необход-
реакция пр-
ложения азо-
выделение л-

Окись азота
азота, почти

0,1—0,2 г ам-
обрабатываю-
в ледяной во-
раствор нитр-
окрашивание
тельно обмыв-
сульфата жел-
реакция, сопр-
часть диазот-
в верхней час-
Как только к-
его можно б-
встряхивание
устанавливаю-
когда прекрат-
переводят в и-
рованным рас-
Измерительну-
в цилиндр с
отсчитывают
мание темпер-
чество амина,

Сульфани-
тичные амин-

Диаминны-
относятся к д-
азимидосоеди-
при диазоти-
дукты диазо-
с органичес-
с альдегида-
линовые или
дают с кисло-

Высаливание поваренной солью следует проводить с осторожностью, чтобы не осадить вместе с красителем и *R*-соль. Полностью избежать такого осаждения не удастся, поэтому полученные величины всегда на 0,3—0,5 г выше истинных.

б) Первичные амины диазотируют нитритом натрия, разлагают полученное диазосоединение и измеряют выделяющийся азот [23]. При этом определении необходимо удалять выделяющиеся одновременно окислы азота. Так как реакция проводится в нитрометре Лунге над ртутью, то в результате разложения азотистой кислоты в присутствии серной кислоты и ртути наблюдается выделение лишь окиси азота:



Окись азота легко восстанавливается при действии сульфита натрия до закиси азота, почти нацело растворимой в растворе сульфита натрия:



0,1—0,2 г амина или его сульфата растворяют в воде в маленьком стаканчике, обрабатывают серной кислотой, взятой с небольшим избытком, и охлаждают в ледяной воде. Затем приливают из бюретки по каплям при перемешивании раствор нитрита натрия до тех пор, пока капля раствора не будет вызывать окрашивание иодкрахмальной бумажки. Раствор переносят в нитрометр, тщательно обмывая стаканчик, и обрабатывают несколькими миллилитрами смеси сульфата железа (II) и концентрированной серной кислоты. Наступает бурная реакция, сопровождающаяся выделением большого количества тепла, и большая часть диазораствора быстро разлагается. Выделяющийся газ собирается в верхней части трубки, причем раствор окрашивается в темнофиолетовый цвет. Как только кончится главная реакция и нитрометр охладится настолько, что его можно будет держать в руках, содержимое перемешивают энергичным встряхиванием. Реакция за 2—3 мин. доходит до конца. Дают охладиться, устанавливают ртуть в обоих коленях на одном уровне и ждут момента, когда прекратится выделение пузырьков газа из реакционной смеси. Тогда газ переводят в измерительную трубку емкостью 100 мл, наполненную концентрированным раствором сульфита натрия, где поглощаются остатки закиси азота. Измерительную трубку полезно несколько раз встряхнуть. Трубку опускают в цилиндр с водой, устанавливают воду снаружи и внутри на одном уровне, отсчитывают объем газа и пересчитывают его на вес азота, принимая во внимание температуру воды и барометрическое давление. Чтобы вычислить количество амина, вес азота умножают на отношение

$$\frac{\text{Молекулярный вес амина}}{14}.$$

Сульфаниловая кислота дает слишком низкие результаты; вторичные и третичные амины этим методом определены быть не могут.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИАМИНЫ

Диамины существуют в виде трех изомерных форм, которые различно относятся к действию азотистой кислоты. *o*-Диамины конденсируются, образуя азимидосоединения; *m*-диамины, имеющие свободное *пара*-положение, дают при диазотировании коричневые красители, а *p*-диамины—нормальные продукты диазотирования. Кроме того, *o*-диамины образуют при нагревании с органическими кислотами, например с уксусной кислотой, имидазолы, с альдегидами—так называемые альдегидины, с 1,2-дикетонами—хиноксалиновые или азиновые производные. В отличие от *o*-соединений *m*-диамины дают с кислотами амиды кислот, плохо растворимые в воде и легко—в эфире,

с альдегидами—шиффовы основания по одной аминной группе, легко разлагающиеся нейтральные соединения. *п*-Диамины окисляются перекисью марганца в присутствии серной кислоты или хромовой смесью до *п*-хинонов. Все эти реакции могут быть использованы для качественного открытия диаминов и распознавания трех изомеров. Кроме перечисленных известны и другие реакции, пригодные для идентификации изомеров диаминов.

о-диамины

а) *о*-Диамины дают при нагревании с роданидом аммония циклические тиомочевинны общей формулы $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{matrix} CS$ [24], а *м*- и *п*-диамины—тиомочевинны

с открытой цепью $C_6H_4(NHCSNH_2)_2$. У первых из них сера связана прочно и не дает сульфида свинца при действии спиртового раствора ацетата свинца, в то время как производные, отвечающие *м*- и *п*-изомерам, дают тотчас же черный осадок сульфида свинца.

Соль испытуемого диамина смешивают с раствором роданида аммония и выпаривают досуха. Остаток нагревают в течение часа до 120° , после охлаждения хорошо промывают водой и обрабатывают спиртовым раствором ацетата свинца. В случае *о*-диамина раствор остается бесцветным даже при кипячении, в случае *м*- и *п*-изомеров тотчас же чернеет.

б) *о*-Диамины дают с ацетилацетоном в солянокислом растворе фиолетовую окраску. В концентрированных растворах в присутствии избытка соляной кислоты выпадает хлористоводородная соль в виде черно-фиолетового осадка [25].

м-диамины

м-Фенилендиамин дает окрашенное кольцо при реакции с альдегидами (см. стр. 171).

п-диамины

а) Несколько кристаллов *п*-фенилендиамина растворяют в большом количестве воды, слегка подкисляют соляной кислотой и прибавляют несколько капель раствора хлорида железа (III) и несколько миллилитров сероводородной воды; появляется фиолетовая с переходами до красной окраска [26].

б) К капле анилина прибавляют несколько кристалликов *п*-фенилендиамина и приливают несколько миллилитров нейтрального раствора хлорида железа (III). Появляется интенсивная зеленая с переходом до синей окраска; после разбавления водой и кипячения окраска изменяется в красную [27].

в) Смешивают по несколько кристалликов *п*-фенилендиамина и α -нафтола, прибавляют 2 мл раствора едкого натра и обрабатывают раствором гипохлорита натрия; появляется темносиняя окраска [28].

АЛИФАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

МЕТИЛАМИН $[CH_5N]$

CH_3NH_2 М. в. 31,06

Метиламин—бесцветный горючий газ, имеющий много сходства с аммиаком; запах метиламина несколько напоминает запах рыбы; очень хорошо растворяется в воде; т. кип.— $6,7^\circ$; вес литра 1,3425 г при 15° . В отличие от аммиака горит, растворяет гидрат окиси алюминия. Хлористоводородная соль $CH_3NH_2 \cdot HCl$, кристаллы; т. пл. $225-226^\circ$, т. кип. $225-230^\circ$ при 15 мм без заметного разложения. Пикрат $CH_3NH_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, кристаллы, т. пл. 215° ; *п*-нитробензилпроизводное, см. стр. 138.

ДИМЕТИЛАМИН C_2H_7N
 $(CH_3)_2NH$ М. в. 45,08

Диметиламин—бесцветный газ; т. кип. 7° ; $d_{-6} = 0,686$.

Хлористоводородная соль $(CH_3)_2NH \cdot HCl$, кристаллы, т. пл. 171° ; растворима в хлороформе. Диметилнитрозамин $(CH_3)_2N \cdot NO$, желтоватое масло, т. кип. 149° , имеет слабые основные свойства, дает хлористоводородную соль.

ТРИМЕТИЛАМИН C_3H_9N
 $(CH_3)_3N$ М. в. 59,11

Триметиламин—бесцветный газ; т. кип. $3,5^\circ$; объемный вес 2,5804 при 17° . В концентрированном виде пахнет подобно аммиаку, в разбавленном— в высшей степени отвратительно.

Хлористоводородная соль $(CH_3)_3N \cdot HCl$, расплывающиеся кристаллы, т. пл. 277° (с разложением).

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Триметиламин можно титровать, подобно аммиаку, 1 н. раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого. Для титрования берут навеску около 10 г 10-процентного водного раствора. 1 мл 1 н. раствора соляной кислоты соответствует 0,0591 г триметиламина.

ЭТИЛАМИН C_2H_7N
 $CH_3CH_2NH_2$ М. в. 45,08

Этиламин—жидкость, кипит при комнатной температуре; т. кип. $16,6^\circ$, $d^{15} = 0,6892$. Подобно метиламину растворяет гидрат окиси алюминия, дает с хлоридом хрома (III) окрашенное в темнокрасный цвет соединение $CrCl_3 \cdot 5C_2H_5NH_2 + H_2O$. О *p*-нитробензильном производном см. на стр. 138.

Хлористоводородная соль $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$, расплывающиеся таблички, т. пл. 270° с разложением; хлороплатинат $(C_2H_5NH_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, т. пл. 215° (с разложением).

ДИЭТИЛАМИН $C_4H_{11}N$
 $(CH_3CH_2)_2NH$ М. в. 73,14

Диэтиламин—бесцветная жидкость; т. пл. -50° ; т. кип. 56° ; $d^{18} = 0,7108$.

Хлористоводородная соль $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$, листочки, т. пл. 216° ; пикрат $(C_2H_5)_2NHC_6H_3O_7N_3$, т. пл. 155° ; нитрозамин $(C_2H_5)_2N \cdot NO$, желтое масло, т. кип. 177° , довольно хорошо растворим в воде.

ТРИЭТИЛАМИН $C_6H_{15}N$
 $(CH_3CH_2)_3N$ М. в. 101,19

Триэтиламин—жидкость; т. кип. 90° ; $d^{20} = 0,7277$; при температурах ниже 18° смешивается с водой во всех отношениях. Хлористоводородная соль $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$, сублимирующиеся кристаллы, т. пл. 253° .

ТРИЭТАНОЛАМИН $C_6H_{15}O_3N$

$$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CH}_2 \\ \text{HOCH}_2\text{CH}_2 \diagdown \text{N} \\ \text{HOCH}_2\text{CH}_2 \diagup \end{array}$$
 М. в. 149,19

Триэтанолламин—густая маслянистая жидкость, темнеющая на воздухе, нелетуч с водяным паром; т. кип. $277-279^\circ$ при 150 мм; $d^{20} = 1,1242$; $n_D^{20} = 1,4824$; смешивается с водой и спиртом во всех отношениях, растворим в хлоро-

форме, плохо растворим в лигроине, эфире и бензоле. Сильное однокислотное основание; поглощает из воздуха углекислоту и воду. Хлористоводородная соль $C_6H_{15}O_3N \cdot HCl$, твердые иглы из разбавленного спирта, т. пл. 177° , трудно растворима в воде и спирте; хлороплатинат $2C_6H_{15}O_3N \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, столбики из спирта, т. пл. $116-117^\circ$; иодистоводородная соль $C_6H_{15}O_3N \cdot HI$, белые кристаллы, плохо растворима в этиловом спирте, почти нерастворима в изопропиловом спирте, дает с висмутобромистоводородной и сурьмянобромистоводородной кислотами характерные соединения с резкими температурами плавления: $[CH_2OH-CH_2]_3NHBiJ_4$, т. пл. 193° и $[CH_2OH-CH_2]_3NHSbJ_4$, т. пл. 174° .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

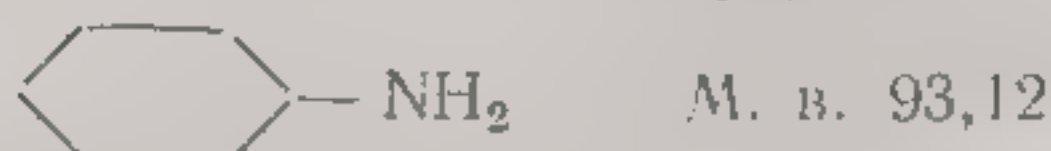
Если к 1-процентному раствору триэтанолamina прибавить несколько капель 5-процентного раствора хлорида кобальта (II) и подщелочить несколькими каплями аммиака, то появляется пурпурно-фиолетовая окраска, усиливающаяся при стоянии [29]. При нагревании раствор синее. Чувствительность реакции 1 : 2000. С сульфатом меди триэтанолamin дает яркую синюю окраску.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для количественного определения можно применять осаждение в виде иодистоводородной соли. Триэтанолamin обрабатывают 57-процентной иодистоводородной кислотой, имеющей постоянную температуру кипения, и несколькими миллилитрами воды, затем выпаривают досуха. Остаток перемешивают с чистым изопропиловым спиртом, переносят осадок на стеклянный фильтр и три раза промывают измеренным количеством изопропилового спирта. Остаток высушивают при 100° и взвешивают. На каждый миллилитр израсходованного изопропилового спирта вносят поправку, равную 1 мг; полученный вес, умноженный на 0,536, дает количество триэтанолamina.

АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

АНИЛИН C_6H_7N



Анилин—слегка ароматическая маслянистая жидкость; т. пл. -8° ; т. кип. 184° ; $d^{20}_4=1,0217$; $n^{20}_D=1,5863$. Трудно растворим в воде, легко—во всех обычных органических растворителях; анилин в свою очередь является растворителем многих органических соединений.

Известны многочисленные соли анилина как с минеральными, так и органическими кислотами; большая часть этих солей хорошо кристаллизуется.

Хлористоводородная соль $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$, кристаллы, т. пл. 192° , очень легко растворяется в воде, растворима в спирте; хлороплатинат, желтые иглы из спирта; хлористоводородный анилин дает двойные соли с хлоридами олова (II и IV), например $SnCl_4 \cdot 2C_6H_5NH_2 \cdot HCl + 2H_2O$ и с некоторыми другими неорганическими веществами соединения высшего порядка.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

О реакции с бихроматом и серной кислотой см. на стр. 139, об изонитрильной реакции—на стр. 140, об индофенольной реакции—на стр. 93.

а) Анилин в сильно разбавленных водных растворах дает с бромной водой осадок цвета мяса.

б) Сосновая лучинка, смоченная соляной кислотой, окрашивается парами анилина в желтый цвет. Так же окрашивают сосновую древесину и соли анилина.

в) Анилин с водными растворами гипохлорита натрия или кальция дает пурпурно-фиолетовую окраску. Весьма разбавленный раствор анилина обрабатывают хлорной известью и несколько капель полученной смеси прибавляют к сильно разбавленному раствору сернистого аммония, появляется розовато-красная окраска.

г) Водный раствор анилина обрабатывают несколькими миллилитрами 1-процентного раствора роданида аммония и затем прибавляют несколько капель 10-процентного раствора сульфата меди. Появляется оливково-зеленый осадок $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{CNS})_2$. Реакция весьма чувствительна и может быть использована для количественного определения анилина (см. ниже).

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ [30]

Весовой метод. К водному раствору, содержащему около 0,1 г анилина, при комнатной температуре или, что желательнее, при охлаждении до $+10^\circ$ прибавляют при перемешивании 25—30 мл 1-процентного раствора роданида аммония и затем 3—5 мл 10-процентного раствора сульфата меди. Тотчас же образуется оливково-зеленый осадок (см. выше). Общий объем раствора должен составлять 60—70 мл. Через несколько минут, когда осадок соберется на дне, его отсасывают через фарфоровый тигель и промывают 25—30 мл 1-процентного раствора роданида аммония, охлажденного до $6-10^\circ$, стараясь этим количеством перенести осадок полностью на фильтр. Осадок хорошо отсасывают и высушивают в вакууме над пятиокисью фосфора до постоянного веса.

Вес анилина в граммах равен весу осадка, умноженному на 0,5088.

Объемный метод. Анилин осаждают избытком раствора роданида аммония известного содержания и определяют количество роданида, израсходованное на осаждение.

В мерную колбу емкостью 100 мл с пришлифованной пробкой приливают из бюретки около 40—50 мл испытуемого раствора анилина, затем избыток 0,1 н. раствора роданида аммония и наконец 3—5 мл 10-процентного раствора сульфата меди. Затем вращают несколько раз горло колбы между ладонями в разных направлениях, чтобы осадок собрался в комки и не расползлся по стенкам колбы. Как только осадок опустится на дно, наполняют колбу до метки водой, закрывают и хорошо перемешивают встряхиванием. Наконец фильтруют через сухой беззольный фильтр прямо в сухую бюретку, отбросив первые 10—15 мл фильтрата.

В 40—50 мл фильтрата определяют остаток роданида аммония по Фольгарду, титруя 0,1 н. раствором нитрата серебра.

Ацетанилид $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$, белые листочки из воды; т. пл. 112° ; т. кип. 304° ; легко растворим в горячей, трудно—в холодной воде, довольно хорошо растворяется в спирте и эфире.

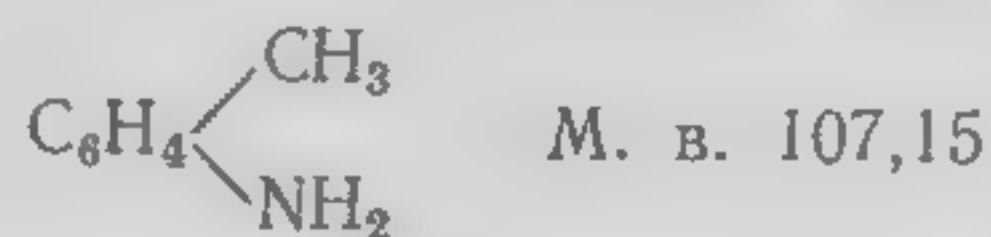
КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

0,2 г ацетанилида кипятят в течение 2 мин. с 25—30 каплями 25-процентной соляной кислоты, причем получается прозрачный раствор. Последний смешивают с каплей расплавленного фенола и 5 мл воды и добавляют к нему 1—2 мл раствора хлорной извести. Появляется грязнофиолетовая окраска, переходящая после добавления избытка аммиака в устойчивую индиговосинюю.

Нитранилины $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, очень слабые основания, растворяются только в избытке сильных кислот и дают бесцветные растворы. *о*-Н и т р а н и л и н, желтые листочки, т. пл. 72° , очень плохо растворяется в воде, легче—в спирте и очень легко—в эфире, летуч с водяным паром. *м*-Н и т р а н и л и н,

желтые иглы, т. пл. 114° , очень плохо растворим в воде, легко—в спирте, эфире и бензоле, летуч с водяным паром. *п*-Н и т р а н и л и н, желтые иглы, т. пл. $147,4^{\circ}$, в воде практически нерастворим, мало растворим в спирте, эфире и бензоле; не летуч с водяным паром.

ТОЛУИДИНЫ C_7H_9N



о-Толуидин—жидкость; т. пл. -24° ; т. кип. 200° ; $d^{20}=0,9986$; $n_D^{20}=1,5728$; ацет-*о*-толуидид, длинные иглы; т. пл. 110° ; т. кип. 296° , плохо растворим в воде. *м*-Толуидин, жидкость; т. пл. $-43,6^{\circ}$; т. кип. 203° ; $d^{20}=0,9891$; $n_D^{20}=1,5711$; ацет-*м*-толуидид, длинные иглы; т. пл. 65° , т. кип. 303° . *п*-Толуидин, кристаллы из водного спирта; т. пл. 45° ; т. кип. 200° ; ацет-*п*-толуидид; т. пл. 145° ; т. кип. 307° ; ромбические иглы из спирта.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

О реакции с бихроматом и серной кислотой см. на стр. 139.

а) 2 капли *о*-толуидина растворяют в 20 мл эфира, добавляют 20 мл воды и по каплям раствор хлорной извести. Водный слой окрашивается в желтый до коричневого цвета. Эта реакция позволяет отличить анилин от *о*-толуидина, так как первый дает красно-фиолетовую окраску.

б) *о*-Толуидин может быть почти нацело отделен от *м*-толуидина в виде трудно растворимой хлористоводородной соли. Остаток смеси обоих толуидинов, содержащий значительно меньшие количества *о*-изомера, превращают метилированием в диметилтолуидины. При действии азотистой кислоты образуются два изомерных нитрозодиметилтолуидина. Хлористоводородная соль нитрозодиметил-*м*-толуидина плохо растворима в воде и потому легко может быть отделена от изомера.

ДИМЕТИЛАНИЛИН $C_8H_{11}N$



Масло с характерным ароматическим запахом; т. пл. 2° ; т. кип. 192° ; $d^{20}=0,9555$; нерастворим в воде, дает плохо кристаллизующиеся соли; с азотистой кислотой образует *п*-нитрозодиметиланилин, крупные зеленые листочки, т. пл. 85° .

ДИФЕНИЛАМИН $C_{12}H_{11}N$



Бесцветные кристаллы; т. пл. 54° ; т. кип. 310° ; нерастворим в воде, легко растворим в спирте, эфире и других органических растворителях. Дифениламин является очень слабым основанием, соли которого гидролизуются водой. О *п*-нитробензилпроизводном см. на стр. 138.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

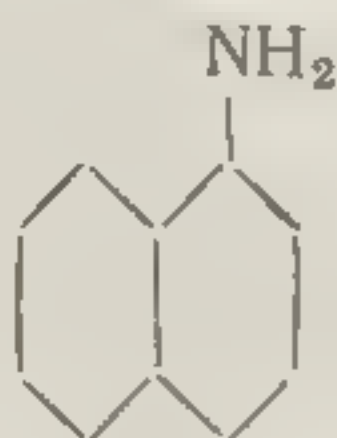
а) Раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте окрашивается в темносиний цвет от прибавления следов азотной кислоты или нитратов.

б) Бром выделяет из 20-процентного спиртового раствора тетрабромид дифениламина, почти чистого белого цвета.

в) Раствор 0,01 г дифениламина в 15 мл спирта при действии 1 мл насыщенной хлорной воды дает зеленую окраску, переходящую затем в фиолетовую и темнофиолетовую [31].

ТРИФЕНИЛАМИН $C_{18}H_{15}N$ 

Бесцветные крупные таблички, т. пл. 127° ; не дает солей с кислотами, в серной кислоте растворяется с фиолетовой окраской, вскоре изменяющейся в темнозеленую.

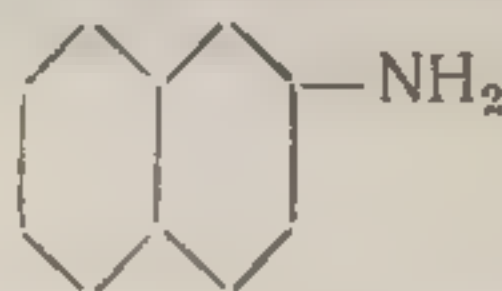
НАФТИЛАМИНЫ $C_{10}H_9N$ α -НАФТИЛАМИН

М. в. 143,18

α -Нафтиламин кристаллизуется в виде плоских игл, имеющих неприятный острый запах; т. пл. 50° ; т. кип. 300° ; легко сублимируется; на воздухе приобретает красную окраску; очень плохо растворим в воде, легко растворяется в спирте и эфире. Хлористоводородная соль $C_{10}H_7NH_2 \cdot HCl$, тонкие иглы, сублимируется, легко растворима в воде, спирте и эфире.

При действии хлорида железа (III), хромовой кислоты или нитрата серебра из растворов солей α -нафтиламина выпадают белые осадки.

Капельная реакция. Каплю солянокислого раствора α -нафтиламина наносят на фильтровальную бумагу и прибавляют по одной капле растворов бихромата калия и серной кислоты. Появляется розово-фиолетовое пятно, постепенно изменяющееся в синее. β -Нафтиламин дает только через несколько минут серо-зеленую окраску.

 β -НАФТИЛАМИН $C_{10}H_9N$ 

М. в. 143,18

β -Нафтиламин кристаллизуется из воды в виде кристаллов с перламутровым блеском; не имеет запаха; т. пл. 112° ; т. кип. 294° ; не дает окраски ни с хлоридом железа (III), ни с хромовой кислотой. Хлористоводородная соль $C_{10}H_7NH_2 \cdot HCl$, листочки, легко растворимые в воде и спирте.

Реакция, позволяющая различить α - и β -нафтиламины: если к раствору нитрита калия (10 мг в 1000 мл) добавить α -нафтиламин, то после подкисления 1 мл 1,0 н. раствора соляной кислоты медленно появляется розовато-красная окраска, β -нафтиламин дает только желтую окраску.

При сочетании с α -нафтолом в аммиачном растворе в обоих случаях появляется красная окраска, с Аш-кислотой α -нафтиламин дает карминово-красную и β -нафтиламин розовато-красную окраску [32].

n, n'-ДИАМИНОДИФЕНИЛ, БЕНЗИДИН $C_{12}H_{12}N_2$ 

Бензидин представляет собой бесцветные кристаллы, т. пл. 122° , почти нерастворим в воде, легко—в спирте и эфире.

Для открытия бензидина особенно пригодно превращение его в сульфат, совершенно нерастворимый в воде и применяемый поэтому для определения серной кислоты. Сульфат $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$, маленькие серебристые чешуйки. О *n*-нитробензилпроизводном см. на стр. 138.

О цветных реакциях с альдегидами см. на стр. 171.

Капельная реакция. Капля уксуснокислого раствора бензидина, нанесенная на фильтровальную бумагу, дает при соприкосновении с раствором хлорной извести синее пятно.

БЕНЗИЛАМИН C_7H_9N

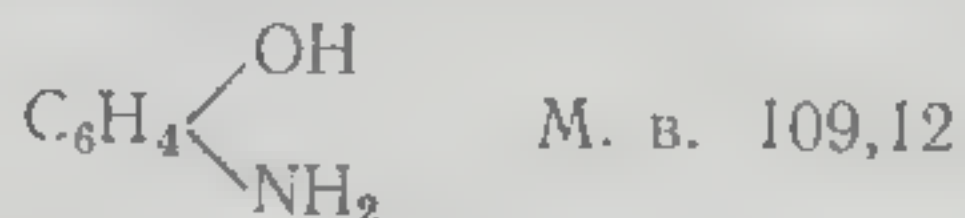


Бензиламин представляет собой бесцветную жидкость, т. кип. 187° , смешивается с водой, спиртом и эфиром в любых соотношениях. Является сильным основанием и притягивает углекислоту из воздуха.

Хлористоводородная соль $C_6H_5CH_2NH_2 \cdot HCl$, т. пл. 158° . О *p*-нитробензилпроизводном см. на стр. 138. Ацетильное производное, т. пл. $60\text{—}61^\circ$; бензоильное—т. пл. $105\text{—}106^\circ$.

ЗАМЕЩЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

АМИНОФЕНОЛЫ C_6H_7ON



o-Аминофенол кристаллизуется в виде ромбических чешуек, т. пл. 170° ; сублимируется, трудно растворим в воде и спирте, легче—в эфире, при хранении на воздухе окрашивается в коричневый цвет.

Хлористоводородная соль $C_6H_7ON \cdot HCl$, длинные иглы, очень легко растворяется в воде и спирте.

m-Аминофенол кристаллизуется из толуола в виде призм, т. пл. $122\text{—}123^\circ$; хлористоводородная соль $C_6H_7ON \cdot HCl$, призмы, т. пл. 229° .

p-Аминофенол кристаллизуется в виде листочков, т. пл. 184° с разложением, сублимируется, трудно растворим в воде, несколько легче—в абсолютном спирте.

ОТКРЫТИЕ *p*-АМИНОФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ [33]

Около 10 мг пробы нагревают в течение 1,5—2 мин. с 3 мл концентрированной серной кислоты до 180° . Затем осторожно разбавляют водой и подщелачивают раствором едкого натра. Если к этому почти бесцветному раствору прибавить немного резорцина и несколько капель раствора иода, то тотчас же появляется устойчивая темнофиолетовая окраска, переходящая после подкисления в розовую.

Эту реакцию дают следующие соединения: *p*-аминофенол, цитрофен, салофен, метацин, фенацетин, *p*-фенетидин, *p*-анизидин, фенокол хлористоводородный, дульцин, лактофенин и другие производные *p*-аминофенола. Мешает реакции присутствие углеводов и нитросоединений. *o*-Аминофенол в этих условиях дает сначала светлофиолетовую окраску, переходящую затем в винно-красную и наконец быстро в коричневую. *m*-Аминофенол вообще не дает окраски. В смесях аминофенолов преобладающее значение имеет реакция *p*-изомера. При помощи этой реакции удастся обнаружить и нитрофенолы после их предварительного восстановления до аминов.

p-Фенетидин $C_2H_5OC_6H_4NH_2$, жидкость, т. кип. 244° , дает с фурфуролом в уксусной кислоте эозиново-красную окраску (стр. 197). Хлористоводородная соль $C_2H_5OC_6H_4NH_2 \cdot HCl$, таблички с перламутровым блеском, т. пл. 234° ; сублимируется в виде длинных столбиков, очень хорошо растворяется в воде.

Ацетфенетидин, фенацетин $C_2H_5OC_6H_4NH \cdot CO \cdot CH_3$, кристаллизуется в виде бесцветных блестящих листочков, т. пл. $134\text{—}135^\circ$; 1 часть фенацетина

растворяется
в спирте;

0,2 г фено-
ляют 20 мл в
кислоты; по
Описани
и седативны
и салицилово

м, п -

Адреналин
 216° (с разлож
ные растворы
лина вращают
стоводородной
Левовращающ
синтетический

а) 5 мл ра-
ления одной к
шиваются в из
аммиака зелен
б) 5 мл ук-
4-процентного
в) К 4,5 мл
0,02 н. соляно
и ставят смесь
налина раство
цветная реакц
рического опр
Адреналин
которых можно
Синяя окр-
молибденовой
ления [40].

Свежепере-
бесцветную ж-
вается сначала
напоминает за

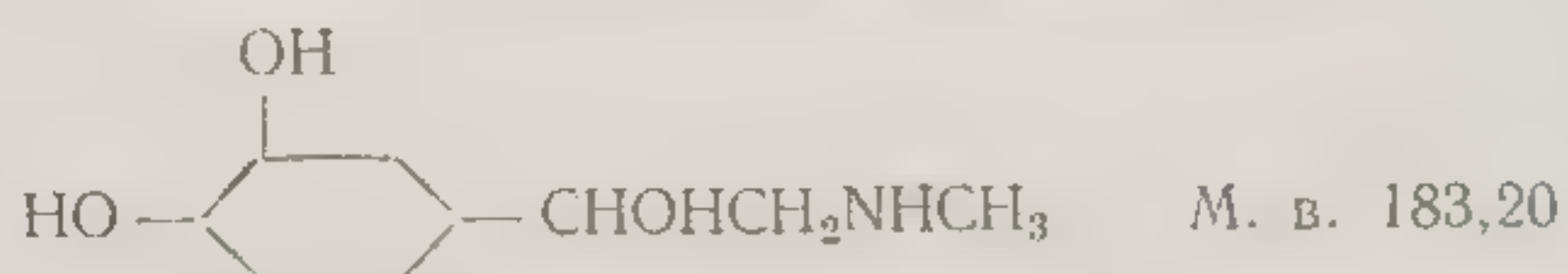
растворяется в 1 400 частях воды при 20°, в 20 частях кипящей воды и в 16 частях спирта; легко растворим в эфире, петролейном эфире и хлороформе.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

0,2 г фенацетина кипятят в течение 1 мин. с 2 мл соляной кислоты, разбавляют 20 мл воды и обрабатывают 6 каплями 3-процентного раствора хромовой кислоты; постепенно появляется рубиново-красная окраска.

Описание быстрого метода токсикологического открытия анальгетиков и седативных средств (фенацетина, ацетанилида, сульфонала, бромурала и салициловой кислоты) в тканях органов см. [34].

м, п - ДИОКСИФЕНИЛЭТАНОЛМЕТИЛАМИН. АДРЕНАЛИН.
СУПРАРЕНИН $C_9H_{13}O_3N$



Адреналин представляет собой белый кристаллический порошок, т. пл. 216° (с разложением), почти нерастворим в воде, спирте и эфире. Дает прозрачные растворы в кислотах или растворах едких натра или кали. Соли адреналина вращают поляризованный свет влево, $[\alpha]_D^{20} - 50^\circ$ (водный раствор хлористоводородной соли 1,2 : 1000,0).

Левовращающаяся форма адреналина присутствует в надпочечниках; синтетический адреналин представляет собой рацемат.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) 5 мл раствора хлористоводородного адреналина (1,2 : 1000,0) от прибавления одной капли разбавленного раствора хлорида железа (III) (1 : 24) окрашиваются в изумрудно-зеленый цвет; после добавления одной капли раствора аммиака зеленый цвет изменяется в коричнево-красный.

б) 5 мл указанного выше раствора дают после короткого стояния с 1 мл 4-процентного раствора ацетата ртути (II) розовую окраску.

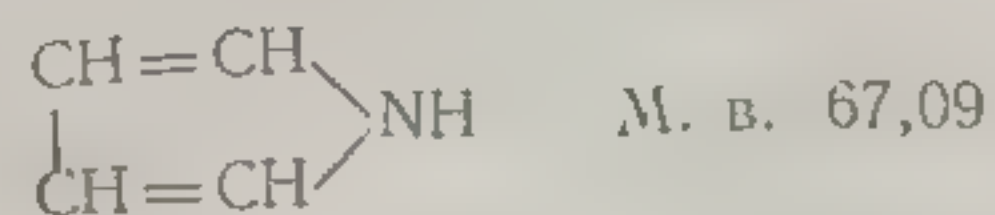
в) К 4,5 мл раствора хлористоводородного адреналина прибавляют 0,5 мл 0,02 н. соляной кислоты и 0,2 мл 1-процентного раствора нитрита натрия и ставят смесь в кипящую водяную баню. В зависимости от концентрации адреналина раствор окрашивается в розовый или рубиново-красный цвет. Эта цветная реакция может быть использована и для количественного колориметрического определения адреналина [35].

Адреналин дает очень много различных цветных реакций, описание которых можно найти в литературе [36—39].

Синяя окраска, которую адреналин дает в содовом растворе с фосфорномолибденовой кислотой, использована для его колориметрического определения [40].

АМИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АЗОТ В ЦИКЛЕ

ПИРРОЛ C_4H_5N



Свежеперегнанный пиррол представляет собой сильно преломляющую бесцветную жидкость, которая, однако, уже через несколько дней окрашивается сначала в желтый, а затем в коричневый цвет. Запах довольно приятный, напоминает запах хлороформа; т. кип. 130—131°; $d^{20}_4 = 0,9691$; $n^{20}_D = 1,5035$.

Пиррол почти нерастворим в воде и разбавленных щелочах, легко растворим в спирте и эфире. Обладает очень слабыми основными свойствами и в разбавленных соляной или серной кислотах на холоду растворяется очень медленно. Если такому раствору дать постоять несколько дней или подогреть его, то выпадает красное вещество, так называемый пиррол красный. С калием или твердым едким кали образует пирролкалий C_4H_4NK .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Пары пиррола окрашивают сосновую лучинку, смоченную соляной кислотой, в красный цвет. Эту реакцию дают также те гомологи пиррола, у которых имеется незамещенный метиновый атом водорода. Следует помнить, что метилгомологи фурана дают такую же красную окраску.

б) Пиррол дает в солянокислом растворе красную окраску с *п*-диметиламинобензойным альдегидом [41].

Р е а к т и в. 0,5 г *п*-диметиламинобензойного альдегида растворяют в 75 мл разбавленной соляной кислоты.

Каплю пиррола растворяют в 5 мл спирта и добавляют каплю реактива; реакция протекает без нагревания. Положительную реакцию дают все без исключения производные пиррола, имеющие свободное α -положение; четырехзамещенные пирролы дают эту реакцию только в том случае, если в α -положении стоят такие группы, как карбоксильная или эфирная, отщепляющиеся при нагревании; понятно, что для таких замещенных красная окраска появляется только после нагревания. С другой стороны, следует помнить, что подобные цветные реакции дают с *п*-диметиламинобензальдегидом и многие другие органические соединения, как-то: орцин, резорцин, флороглюцин, пирогаллол и др.

в) К 5 мл водного раствора пиррола прибавляют одну каплю 10-процентного раствора двуокиси селена и 1 мл концентрированной азотной кислоты; после кипячения появляется глубокая фиолетовая окраска [43]. Эту реакцию дает также индол.

г) Каплю пиррола встряхивают с 5 мл водного раствора изатина и 5 мл разбавленной серной кислоты [43]; появляется темносиний осадок, растворимый в ледяной уксусной кислоте и концентрированной серной с темносиним окрашиванием. Эта реакция похожа на реакцию тиюфена (см. стр. 32).

д) Каплю пиррола растворяют в 5 мл ледяной уксусной кислоты и по каплям прибавляют 4-процентный раствор хлорида ртути (II); выпадает белый осадок; т. пл. 143° (с разложением). В спиртовых растворах в зависимости от температурных условий осаждения образуются вещества с другими температурами плавления [44].

Эта реакция, вероятно, связана с образованием ртутьорганического соединения, в котором ртуть присоединена к углероду, так как подобную реакцию дает *N*-метилпиррол и другие гомологи пиррола, положительно реагирующие с *п*-диметиламинобензальдегидом, например 2,4-диметилпиррол, 2,3,5-триметилпиррол, 2,4-диметил-3-этилпиррол и др.

е) Пиррол и многие из его производных образуют так называемые соли с пикриновой, стифниновой и пикролоновой кислотами, отличающиеся в большинстве случаев хорошей кристаллизационной способностью. Все они, за малым исключением, окрашены в интенсивный желтый цвет [45].

К эфирному раствору пирролов добавляют влажный эфирный раствор пикриновой кислоты или твердую пикриновую кислоту. Чтобы добиться выпадения пикрата, часто приходится прибегать к трению стенок реакционного сосуда или к применению затравки.

Следует отметить, что не все производные пиррола одинаково склонны к образованию пикратов.

Пиррол, игл, имеет т. пл. 70° . Очень слабые игольные желтые иглы.

Пиррол золотых осадков с нитритом. Несколько кусочек мела растворяется в пиразолине. Удаления эфирных окраска от

1-Ф

Антипирин горький вкус, плохо—в эфире, уксусной и концентрированной серной. Антипирин например

и представ

а) Раствор каплями растворяется в зеленую, изменяется. б) Раствор хлорида ж. Описан с 2-нитро

Весовое количество 1,0 н. насыщенный

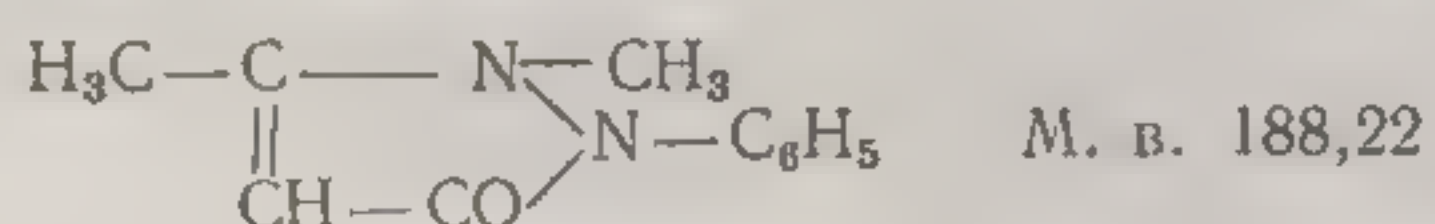
ПИРАЗОЛ $C_3H_4N_2$ 

Пиразол кристаллизуется из лигроина ■ виде длинных бесцветных острых игл, имеет неприятный горький вкус и слабый, напоминающий пиридин, запах; т. пл. 70° ; т. кип. 185° ; весьма легко растворим в воде, спирте, эфире и бензоле. Очень слабое однокислотное основание. Кислый оксалат $C_3H_4N_2 \cdot C_2H_2O_4$, бесцветные иголки, плавится с разложением при 192° . Пикрат $C_3H_4N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, желтые иголки, т. пл. $159-160^\circ$, плохо растворим ■ холодной воде.

КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ

Пиразолиновая реакция [46]. Реакция основана на восстановлении пиразоловых оснований до пиразолинов, которые дают ■ сернокислотном растворе с нитритом натрия или бихроматом калия фуксино-красную до синей окраску.

Несколько дециграммов вещества растворяют в спирте и прибавляют кусочек металлического натрия величиной с горошину. Когда весь натрий растворится, разбавляют водой, выпаривают спирт и извлекают полученное пиразолиновое основание эфиром. Несколько миллиграммов остатка после удаления эфира растворяют в 10 мл концентрированной серной кислоты и прибавляют каплю раствора нитрита натрия или бихромата калия; появляется окраска от фуксиново-красной до синей.

1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛОН, АНТИПИРИН $C_{11}H_{12}ON_2$ 

Антипирин кристаллизуется ■ виде бесцветных табличек, имеющих слабый горький вкус, т. пл. $110-112^\circ$, легко растворим в воде, спирте и хлороформе, плохо—в эфире, осаждается из водных растворов таннином, а также трихлоруксусной и хлорной кислотами. Эти осадки растворимы в избытке осадителя. Антипирин дает с галогенидами ■ роданидами молекулярные соединения, например



и представляет собой сильное однокислотное основание.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Раствор 0,02 г антипирина в 2—3 мл воды обрабатывают несколькими каплями разбавленной серной кислоты и кристалликом нитрита натрия; появляется зеленая окраска (нитрозоантипирин). Если к зеленому раствору добавить небольшое количество двуокиси свинца и перемешать, то окраска изменяется ■ пурпурно-красную.

б) Раствор 0,01 г антипирина в 10 мл воды окрашивается от одной капли хлорида железа (III) в темнокрасный цвет.

Описание специфичной и очень чувствительной реакции на антипирин, с 2-нитроиндандионом см. [48]. Дальнейшие качественные реакции см. [49].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Весовое определение в виде пикрата. 0,5 г антипирина или соответствующее количество содержащей его смеси растворяют в 50 мл воды, добавляют 5 мл 1,0 н. раствора соляной кислоты, нагревают до кипения и обрабатывают 10 мл насыщенного на холоду спиртового раствора пикриновой кислоты. Оставляют

стоять в течение ночи на холоду, выделившийся осадок пикрата собирают на стеклянном фильтре, смывая кристаллы, приставшие к стенкам сосуда, при помощи фильтрата. Вследствие растворимости пикрата осадок нельзя промывать ни водой, ни спиртом, поэтому его тщательно отсасывают и высушивают при 95° в сушильном шкафу до постоянного веса. Количество антипирина равно весу осадка, умноженному на 0,451.

Это определение можно превратить и в объемное. Антипирин осаждают точным 0,05 н. раствором пикриновой кислоты и избыток пикриновой кислоты оттитровывают обратно 0,1 н. раствором щелочи. 1 мл 0,05 н. раствора пикриновой кислоты соответствует 0,00949 г антипирина.

Осаждение в виде гидроферроцианида [50]. Антипирин, в отличие от пирамидона, в кислых растворах осаждается в виде кристаллического соединения состава $(C_{11}H_{12}ON_2)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$. Это соединение несколько растворимо в воде, и растворимостью его в воде и в соляной кислоте 0,1, 1,0 и 3,0 н. концентраций при количественном определении пренебрегать нельзя. Метод можно сделать количественным, если вести реакцию в следующих условиях: 0,2—0,3 г антипирина или соответствующее количество пробы, содержащей антипирин, растворяют в 30 мл 0,8 н. соляной кислоты и медленно добавляют при перемешивании 20 мл 0,5 М раствора ферроцианида калия. После 0,5-часового стояния отфильтровывают через стеклянный фильтр, смывая осадок при помощи фильтрата, затем осадок промывают четыре раза, применяя каждый раз по 3 мл свежеприготовленного насыщенного водного раствора гидроферроцианида антипирина, высушивают при $100-110^\circ$ в течение 0,5 часа и взвешивают. Чтобы вычислить количество антипирина, к найденному весу осадка прибавляют 5 мг (поправка на растворимость) и умножают полученную величину на 0,6353.

Иодометрическое определение. Антипирин при действии иода количественно переходит в иодантипирин согласно уравнению



К навеске антипирина прибавляют в избытке 0,1 н. раствор иода и оттитровывают обратно избыток иода раствором тиосульфата. Сам иодантипирин бесцветен, однако он адсорбирует иод и, кроме того, связывает иод в виде периодида; во время реакции выпадает темноокрашенный кристаллический осадок, который растворяют, добавив спирт или хлороформ [51].

К 10 мл примерно 1-процентного раствора антипирина прибавляют 1,5—2,0 г ацетата натрия, 20,0 мл 0,1 н. раствора иода и оставляют в закрытой колбе на 20 мин. Затем вливают 25 мл спирта и тщательно перемешивают до тех пор, пока не растворятся все кристаллы вплоть до мельчайших черных частиц. В прозрачном растворе титруют остаток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 0,0094 г антипирина. Лимонная и салициловая кислоты, кофеин, ацетанилид, фенацетин и аспирин не мешают определению, пирамидон также реагирует с иодом, и поэтому иодометрический метод непригоден для определения антипирина в присутствии пирамидона.

Описание бромометрического метода определения антипирина см. [52].

САЛИЦИЛАТ ФЕНИЛДИМЕТИЛПИРАЗОЛОНА, САЛИПИРИН



Салипирин—шестигранные пластинки, имеющие слабый сладковатый вкус, т. пл. $91-92^\circ$. Он трудно растворим в холодной, легче—в горячей воде, растворяется в спирте, несколько труднее—в эфире. При нагревании с водной соляной кислотой распадается на антипирин и салициловую кислоту, последняя кристаллизуется при охлаждении в виде тонких белых игл. Об открытии салициловой кислоты см. на стр. 251.

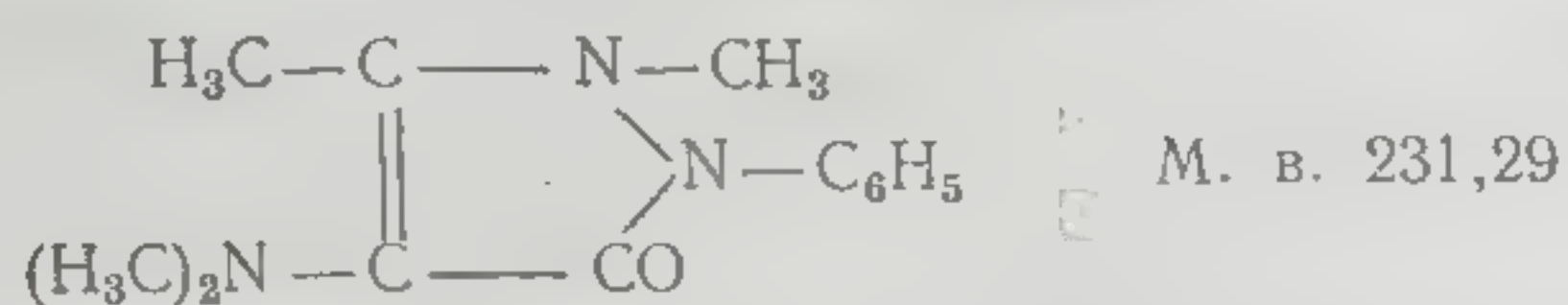
Пира
вкус, т. п
ко трудн
(отличие
соединени

а) Ра
раствора
товый цв
б) 0,
нескольк
сивная ф
металлич
О м
и в прису
кофеина

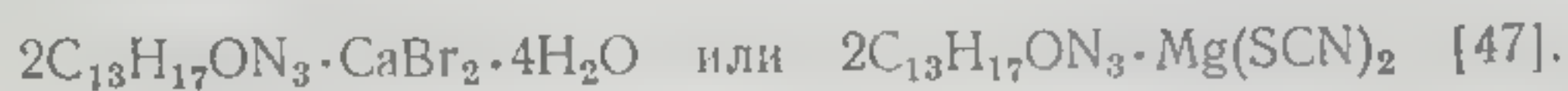
Глико
90°; т. к
рыбы, ве
ную реа
осадок
Нит
и спирте
тельно
Хлор
при 200°
римое д

Глико
(исправ
гигроск
нераств
Хл
 $C_3H_9N_3$
в холо

1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛ-4-ДИМЕТИЛАМИНОПИРАЗОЛОН,
ПИРАМИДОН $C_{13}H_{17}ON_3$



Пирамидон—мелкие бесцветные кристаллы, имеющие слегка горький вкус, т. пл. 108° , довольно плохо растворяется в воде, легко—в спирте, несколько труднее—в эфире. Не осаждается трихлоруксусной и хлорной кислотами (отличие от антипирина). Дает с роданидами и галогенидами молекулярные соединения, например



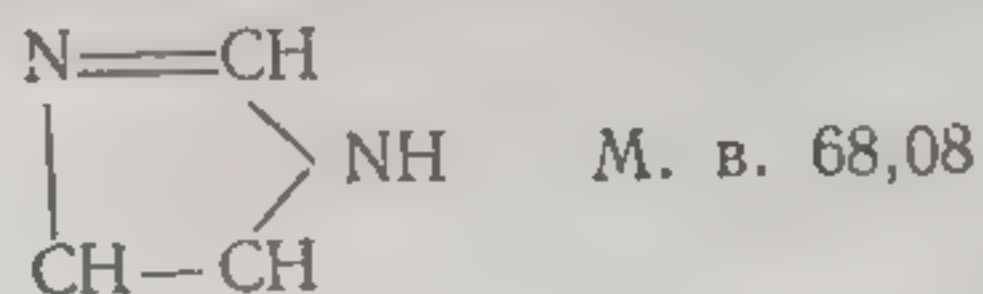
КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Раствор 0,2 г пирамидона в 5 мл воды окрашивается после прибавления раствора хлорида железа (III) и подкисления соляной кислотой в сине-фиолетовый цвет.

б) 0,2 г пирамидона растворяют в 5 мл воды и обрабатывают этот раствор несколькими каплями раствора нитрата серебра; сначала появляется интенсивная фиолетовая окраска, а через некоторое время выпадает черный осадок металлического серебра.

О методах количественного определения пирамидона, как одного, так и в присутствии других веществ, как-то: ацетанилида, фенаcetина, антипирина, кофеина и других, см [53—55].

ИМИДАЗОЛ, ГЛИОКСАЛИН $C_3H_4N_2$

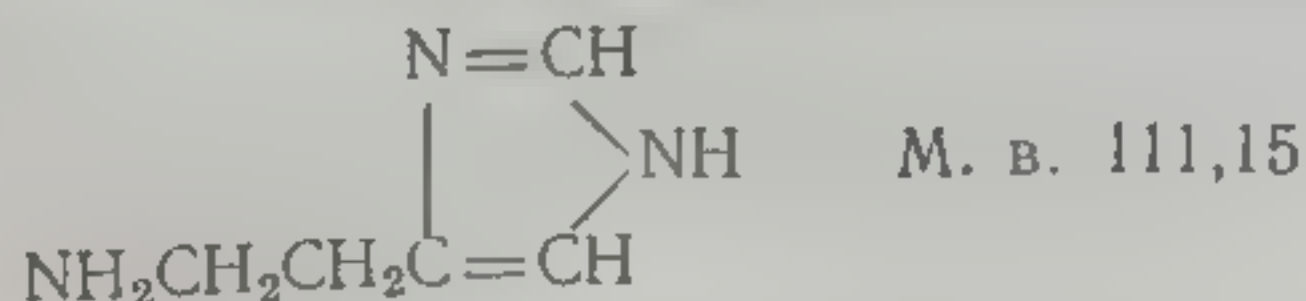


Глиоксалин кристаллизуется в виде бесцветных крупных призм; т. пл. 90° ; т. кип. 256° ; на холоду запаха не имеет, при нагревании издает запах рыбы, весьма легко растворим в воде и спирте, трудно—в эфире. Имеет щелочную реакцию, с нитратом серебра дает в водных растворах белый аморфный осадок имидазолсеребра $C_3H_3N_2Ag$.

Нитрат $C_3H_4N_2 \cdot \text{HNO}_3$, т. пл. 118° , очень хорошо растворяется в воде и спирте. Кислый оксалат $C_3H_4N_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, растворяется в горячей воде значительно легче, чем в холодной, хорошо кристаллизуется.

Хлороплатинат $(C_3H_4N_2\text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, оранжево-красные призмы из воды, при 200° превращается в желтое вещество состава $(C_3H_4N_2)_2 \cdot \text{PtCl}_4$, нерастворимое даже в царской водке.

ИМИДАЗОЛИЛЭТИЛАМИН, ГИСТАМИН $C_5H_9N_3$



Гистамин кристаллизуется в виде бесцветных пластинок; т. пл. $83-84^\circ$ (исправленная); т. кип. $209-210^\circ$ при 18 мм; весьма легко растворяется в воде, гигроскопичен, легко растворяется также в спирте, но почти совершенно нерастворим в абсолютном эфире.

Хлористоводородная соль $C_5H_9N_3 \cdot 2\text{HCl}$ легко растворима в воде; дипикрат $C_5H_9N_3(C_9H_3O_7N_3)_2$, яркожелтые таблички, т. пл. $234-235^\circ$, трудно растворим в холодной воде.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Диазореакция. 2 мл примерно 0,5-процентного раствора гистамина обрабатывают 2 мл свежеприготовленного диазораствора (см. ниже) и через минуту вливают 2 мл 10-процентного раствора соды; появляется красная, переходящая в оранжево-красную окраска, изменяющаяся после подкисления в желто-оранжевую.

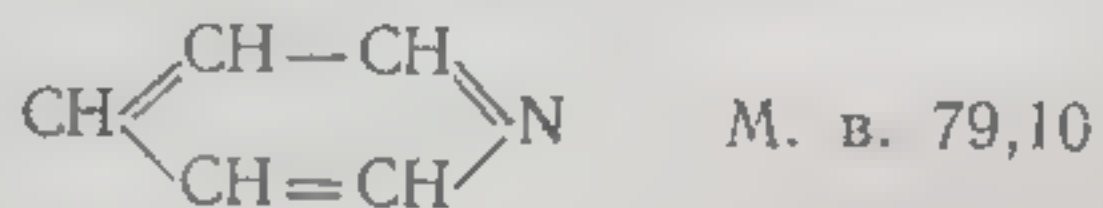
Д и а з о р а с т в о р. а) 0,1 г сульфаниловой кислоты растворяют в 25 мл 1 н. соляной кислоты и доводят водой до 100 мл; б) 0,5-процентный свежеприготовленный раствор нитрита натрия. Перед опытом смешивают 10 мл первого раствора с 0,3 мл второго.

Реакция Кнопа и Капеллер-Адлера. К 2 мл очень разбавленного раствора гистамина приливают раствор брома в таком количестве, чтобы оставалась слабая желтая окраска, оставляют на 10 мин., затем обрабатывают 2 мл аммиачной смеси (см. ниже) и нагревают смесь в течение 10 мин. на водяной бане. Раствор окрашивается в глубокий темнофиолетовый цвет.

Р а с т в о р б р о м а. 1 мл брома растворяют в смеси из 100 мл уксусной кислоты и 200 мл воды.

А м м и а ч н а я с м е с ь. 2 части концентрированного раствора аммиака смешивают с 1 частью 10-процентного раствора карбоната аммония.

Гистамин удается осадить при действии нитрата серебра в виде гистамин-серебра [56, 57]. Как эта реакция, так и осаждение фосфорновольфрамовой кислотой [58] используются для количественного определения гистамина.

ПИРИДИН C_5H_5N 

Пиридин представляет собой бесцветную жидкость со своеобразным запахом; т. пл.—38,2°; т. кип. 115,1°; $d_{25}^{25}=0,9772$; $n_D^{20}=1,5092$. С водой, спиртом и эфиром смешивается во всех отношениях, летуч с водяным паром, дает с водой смесь, постоянно кипящую при 92—93° и имеющую состав $C_5H_5N \cdot 3H_2O$. Обладает слабыми основными свойствами и дает многочисленные соединения высшего порядка.

Хлористоводородная соль $C_5H_5N \cdot HCl$ на воздухе расплывается; пикрат $C_5H_5N \cdot C_6H_3O_7N_3$, иглы канареечно-желтого цвета, т. пл. 164°, легко растворим в спирте. Хлороплатинат $(C_5H_5N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, красновато-желтые призмы триклинной системы, т. пл. 262—264° (с разложением), трудно растворим в холодной воде, легко—в горячей, при длительном кипячении водного раствора выпадает желтый (цвета серы) кристаллический осадок $(C_5H_5N)_2 \cdot PtCl_4$, нерастворимый в воде и кислотах, медленно разлагающийся при действии едкого кали на холоду. Двойное соединение пиридина и хлорида ртути (II) $C_5H_5N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, иглы из кипящей воды, т. пл. 177—178°. Двойное соединение пиридина и хлорида цинка $C_5H_5N \cdot ZnCl_2$, призмы из спирта, трудно растворимы в холодном спирте. Двойное соединение пиридина и хлорида кадмия $2 C_5H_5N \cdot CdCl_2$, бесцветные микроскопические иголки, трудно растворим в воде.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Цветные реакции. При действии анилина в присутствии бромистого циана пиридин дает окрашенный в красный цвет бромистый анилидо-N-фенилдигидропиридин [59]. К водному раствору пиридина прибавляют несколько капель свежеперегнанного анилина и некоторое количество раствора бромистого циана, появляется окраска от желтой до яркокрасной в зависимости от содер-

жания пиридин
окрашиваются
концентрациях
Р а с т в о
брома калия
в 70 мл воды
кислоты. Анилин
[60]. Пиридин
ления водой и
Реакции ос

хлориды кадм
2 моля хлорид
Время, не
от концентра
б) Весьма
собой образова
трудно раство
[Cu(C₅H₅N)₂]
добавляют од
мешивания 1
появляется х

Ацидимет
ляют в мерно
метилового ор
розовой окра
Результат
ра; в качеств
ного спиртово
раствора мет
вый цвет.

Количес
в виде соедин
избыток как т
роданида; из
случае иодом
аргентометри

Н е о б
раствор суль
0,1 н. раство
той раствор

В мерну
50 мл разбав
взятого с из
раствор суль
осадку подн
доливают р
в сухую бю
кисляют аз
количество
капель инд
чество мил
осаждение
0,0079 г пи

11 К. Бауер

жания пиридина. Капельки анилина, находящиеся в реакционной смеси, окрашиваются в красный цвет. Реакция бывает достаточно отчетливой еще при концентрациях 1 : 1 000 000 и, повидимому, особенно специфична для пиридина.

Раствор бромистого циана. 2 г бромида натрия или 2,4 г бромида калия, 1,5 г бромата натрия и 1,5 г цианида натрия растворяют в 70 мл воды и обрабатывают по каплям 1,6 мл концентрированной серной кислоты. Анилин может быть заменен *p*-фенилендиамином или β -нафтиламином [60]. Пиридин дает с биндоном после нагревания в уксусной кислоте и разбавления водой интенсивную красно-фиолетовую окраску [61].

Реакции осаждения. а) Для осаждения пиридина особенно пригодны хлориды кадмия или ртути (II) в виде 1,0 н. раствора, содержащего 2 моля хлорида натрия на моль хлорида кадмия или ртути [62].

Время, необходимое для образования осадка или появления мути, зависит от концентрации пиридина.

б) Весьма чувствительную реакцию для открытия пиридина представляет собой образование под действием сульфата меди и роданида калия или аммония трудно растворимого, окрашенного в зеленый цвет двойного соединения $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot (\text{SCN})_2$ [63]. К 10 мл 1-процентного водного раствора пиридина добавляют одну каплю 10-процентного раствора сульфата меди и после перемешивания 1 каплю 20-процентного раствора роданида калия или аммония; появляется характерный зеленый осадок.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Ацидиметрическое определение. Точно взвешенные 5 г пиридина разбавляют в мерной колбе до 50 мл и титруют 10 мл этого раствора в присутствии метилового оранжевого 1,0 н. раствором соляной кислоты до появления ясной розовой окраски. 1 мл 1,0 н. раствора соответствует 0,0791 г пиридина.

Результаты титрования более точны в присутствии смешанного индикатора; в качестве такового можно применять смесь равных частей 0,1-процентного спиртового раствора диметилового желтого и 0,1-процентного спиртового раствора метиленового синего. Титруют до перехода окраски в сине-фиолетовый цвет.

Количественное определение пиридина удастся также осаждением его в виде соединения с сульфатом меди и роданидом, причем можно применять избыток как титрованного раствора сульфата меди, так и титрованного раствора роданида; избыток этих растворов определяется после осаждения в первом случае иодометрически, во втором—аргентометрически. Ниже описывается аргентометрический способ определения пиридина.

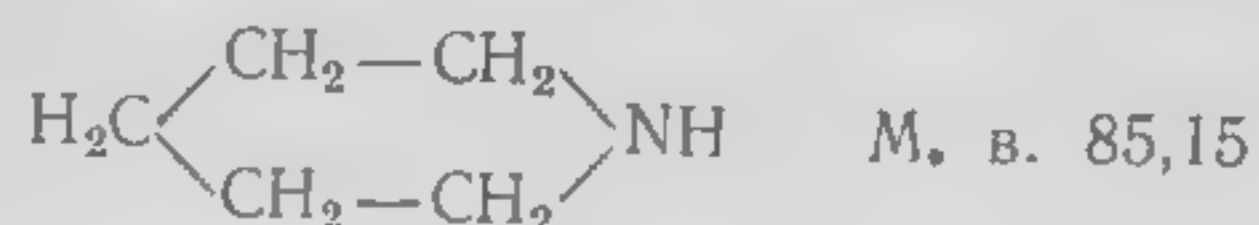
Необходимые растворы. 0,1 н. раствор роданида аммония; раствор сульфата меди: 10 г кристаллического сульфата меди в 100 мл воды; 0,1 н. раствор нитрата серебра; индикатор—подкисленный азотной кислотой раствор железозамонийных квасцов.

В мерную колбу емкостью 100 мл с пришлифованной пробкой вливают 50 мл разбавленного водного раствора пиридина, точно измеренное количество взятого с избытком 0,1 н. раствора роданида аммония и с небольшим избытком раствора сульфата меди. Осторожно перемешивают, вращая колбу и не давая осадку подниматься по стенкам. Как только осадок соберется на дне в комки, осадку поднимаются по стенкам, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр доливают раствор до метки, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую бюретку, отбрасывая первые 10 мл фильтрата; 50 мл фильтрата подкисляют азотной кислотой, приливают к ним с избытком точно измеренное количество 0,1 н. раствора нитрата серебра и титруют, добавив несколько капель индикатора (0,1 н. раствором роданида аммония). Высчитывают количество миллилитров 0,1 н. раствора роданида аммония, израсходованного на осаждение пиридина. 1 мл 0,1 н. раствора роданида аммония соответствует 0,0079 г пиридина, осаждающегося в виде соединения $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{CNS})_2$.

Описание иодометрического метода см. [63].

Предложен колориметрический метод определения пиридина в воздухе, почве и денатурированном спирте [64].

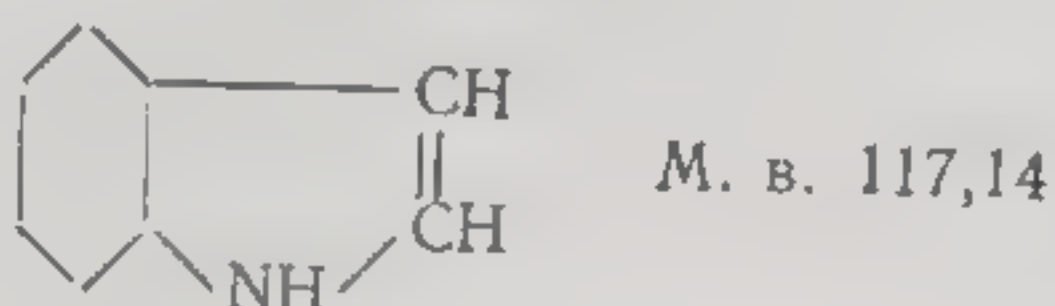
ГЕКСАГИДРОПИРИДИН, ПИПЕРИДИН $C_5H_{11}N$



Пиперидин представляет собой бесцветную жидкость с аммиачным запахом и сильно щелочным вкусом; т. пл. -13° ; т. кип. 106° ; $d_{21}^{21}=0,8603$; $n_D^{19}=1,4535$; с водой смешивается во всех отношениях, восстанавливает аммиачный раствор серебра с образованием серебряного зеркала. Хлористоводородная соль $C_5H_{11}N \cdot HCl$, бесцветные иглы, в воде легко растворима, несколько труднее в спирте; пикрат $C_5H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, желтые иглы, т. пл. $151-152^\circ$, плохо растворим в холодной, легко—в горячей воде; хлороплатинат $(C_5H_{11}NHCl)_2 \cdot PtCl_4$, светлозеленые призмы, т. пл. $201,5^\circ$ (исправленная), очень хорошо растворяется в воде, кристаллизуется из спирта с кристаллизационным спиртом.

Пиперидин дает с уксусным альдегидом и нитропруссидом натрия синюю окраску (см. стр. 186).

ИНДОЛ C_8H_7N



Индол кристаллизуется из лигроина в виде крупных листочков с атласным блеском; тщательно очищенный индол имеет запах, хотя и неприятный, но с цветочным оттенком; т. пл. $52,5^\circ$; т. кип. $253-254^\circ$. Индол летуч с водяным паром, довольно хорошо растворим в горячей воде, легко—в спирте, эфире и углеводородах, расплывается в парах эфира. С разбавленной соляной кислотой на холоду дает дииндол, при нагревании происходит осмоление. Пикрат $C_8H_7N \cdot C_6H_3O_7N_3$, длинные красные иглы из бензола, легко растворим в горячем, труднее—в холодном бензоле.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Сосновая лучинка, смоченная концентрированной соляной кислотой, окрашивается при погружении в спиртовой раствор индола в вишнево-красный цвет.

б) Водный раствор индола, обработанный несколькими каплями азотной кислоты, дает с 0,5-процентным раствором нитрита калия красный осадок или в случае малых количеств индола красную окраску.

в) Если к водному раствору индола прибавить водный раствор нитропруссиды натрия до появления исчезающей желтой окраски и затем несколько капель раствора едкого натра, то появляется интенсивная яркофиолетовая окраска, переходящая после подкисления соляной или уксусной кислотой в синюю.

г) 10 мл водного раствора индола обрабатывают 5 мл 2-процентного спиртового раствора *п*-диметиламинобензальдегида [65] и затем приливают по каплям 25-процентную соляную кислоту; появляется фиолетово-красная окраска, переходящая после прибавления нескольких капель нитрита натрия в вишневую, постепенно бледнеющую.

д) Раствор индола, обработанный несколькими каплями 4-процентного раствора формальдегида, после добавления концентрированной серной кислоты

принимает
реакции не
О проб

Скатол
сивный запах
летуч с во

Скатол
применимы

а) Проб
ченную сол
следует сна
уже в соля

б) Фиол
подкислени
до кипячен

в) *п*-Д
толом сине

г) Если
спирта, не с

серной кисл
соприкоснов

вания в теч
фиолетово-к

С форма
окраску (см.
сации не да

Хинолин
т. кип. 238

со спиртом и
Хлорист

вающиеся пр
форме. Бихр

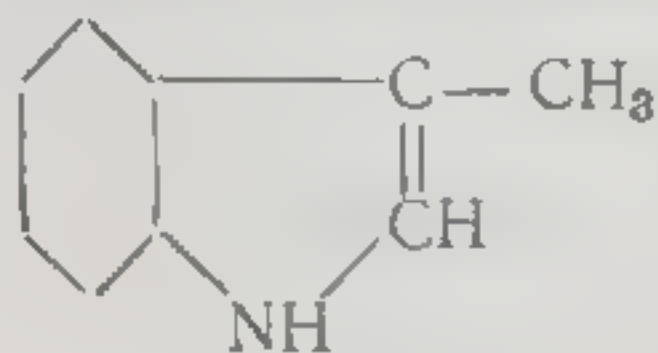
т. пл. 164—1
открытия хи

высшего пор
Хинолин
с иодидом ка
товатый, нер

принимает красно-фиолетовую окраску [66]. Небольшие количества скатола реакции не мешают.

О пробе с двуокисью селена и азотной кислотой см. на стр. 156.

МЕТИЛИНДОЛ, СКАТОЛ C_9H_9N



М. в. 131,17

Скатол кристаллизуется из лигроина в виде белых листочков, имеет интенсивный запах кала; т. пл. 95° ; т. кип. 265° ; трудно растворим в воде, более летуч с водяным паром, чем индол.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Скатол напоминает по своим реакциям индол, многие реакции индола применимы и к скатолу и отличаются лишь в частности.

а) Проба с сосновой лучинкой не удается, если сосновую лучинку, смоченную соляной кислотой, погружать в водный раствор скатола; лучинку следует сначала многократно погрузить в спиртовой раствор скатола, а затем уже в соляную кислоту.

б) Фиолетовая окраска с нитропруссидом натрия появляется только после подкисления щелочного раствора уксусной кислотой и после нагревания смеси до кипения.

в) *m*-Диметиламинобензальдегид в солянокислом растворе дает со скатолом сине-фиолетовую окраску, изменяющуюся в яркосинюю после прибавления нитрита [65].

г) Если 3 мл раствора скатола обработать тремя каплями метилового спирта, не содержащего этилового спирта, и налить на дно концентрированной серной кислоты, содержащей не больше чем следы солей железа (III), то на месте соприкосновения слоев появляется фиолетово-красное кольцо. После отстаивания в течение нескольких минут и перемешивания вся смесь приобретает фиолетово-красную окраску (отличие от индола и α -метилиндола).

С формальдегидом и серной кислотой скатол дает желтую или коричневую окраску (см. Индол); с β -нафтохинонсульфонокислым натрием продукта конденсации не дает.

ХИНОЛИН C_9H_7N



М. в. 129,15

Хинолин—бесцветная жидкость со своеобразным запахом; т. пл. -15° ; т. кип. 238° ; $d_{20}^{20}=1,0929$; $n_D^{25}=1,6245$; плохо растворим в воде, смешивается со спиртом и эфиром во всех отношениях.

Хлористоводородная соль $C_9H_7N \cdot HCl \cdot 0,5H_2O$, бесцветные, легко расплывающиеся призмы, т. пл. 94° ; очень легко растворяется в воде, спирте и хлороформе. Бихромат $(C_9H_7N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$, красные, чувствительные к свету иглы, т. пл. $164-167^\circ$; трудно растворим в воде, может быть использован для целей открытия хинолина. Для хинолина известны многочисленные соединения высшего порядка.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Хинолин дает осадки с различными общими реактивами на алкалоиды: с иодидом калия красно-коричневый, с фосфорномолибденовой кислотой желтоватый, нерастворимый в соляной и азотной кислотах, но легко растворимый

в аммиаке. Кроме того, осадки с хинолином дают пикриновая кислота, хлорид ртути (II) и реактив Майера (стр. 394). Последний осадок при действии соляной кислоты превращается в янтарно-желтые кристаллические иголки. Ферроцианид калия окрашивает раствор хинолина в красноватый цвет, после добавления минеральных кислот выпадает аморфный, постепенно кристаллизующийся желтый осадок.

ОКСИХИНОЛИН, ОКСИН C_9H_7ON



М. в. 145,15

Оксихинолин кристаллизуется в виде почти бесцветных игл, т. пл. 75° , дает в безводных растворителях почти бесцветные растворы. Незначительные количества воды вызывают окрашивание раствора в желтый цвет. В воде плохо растворим.

Оксихинолин—амфотерное соединение (имеет слабые основные и весьма слабые кислые свойства). Как основание оксихинолин дает с кислотами продукты присоединения, окрашенные в интенсивный желтый цвет. Продукт присоединения к бисульфату калия, хинозол $C_9H_7ON \cdot KHSO_4$, легко растворим в воде, имеет применение в терапии.

Оксихинолин дает со многими ионами металлов [меди, магния, цинка, кадмия, алюминия, железа (III)] более или менее интенсивно окрашенные внутренние комплексные соли, приобретшие теперь большое значение при определении и отделении всех перечисленных металлов.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Для открытия оксихинолина можно использовать осаждение его ионами металлов.

Капельная реакция [67]. На фильтровальную бумагу наносят каплю насыщенного раствора оксихинолина в приблизительно 80-процентной уксусной кислоте. К центру пятна прикасаются капилляром, наполненным разбавленным раствором сульфата меди. Дают впитаться раствору и затем добавляют еще каплю раствора оксихинолина и, наконец, несколько капель 25-процентного раствора цианида натрия. Все пятно или только середина его окрашиваются более или менее интенсивно в малиново-красный цвет.

При нагревании оксихинолина с хлороформом и раствором едкого натра появляется быстро исчезающая зеленая окраска [68].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

а) Около 0,15—0,17 г оксихинолина или 0,3 г хинозоля растворяют в 20—25 мл 12,5-процентной соляной кислоты. Затем добавляют 1 г бромида калия и после его растворения 25 мл метилового спирта и 1—2 капли раствора метилового красного. Приливают постепенно 0,1 н. раствор бромата калия до тех пор, пока раствор не окрасится в чисто желтый цвет, затем добавляют 1—2 мл избытка этого раствора; тотчас же вливают раствор 1 г иодида калия в 30 мл воды и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия соответствует 3,629 мг оксихинолина [69].

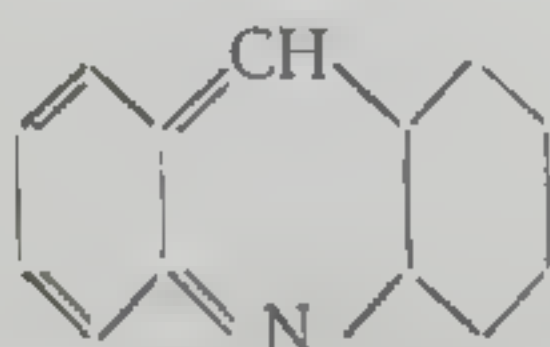
б) Избыток брома при определении оксихинолина может быть оттитрован водным раствором мышьяковистой кислоты [69]. Об определении оксихинолина в лекарственных препаратах см. [70].

Производные оксихинолина. Из производных оксихинолина некоторые галоидопроизводные играют роль как дезинфицирующие средства. В качестве примера можно назвать виоформ (5-хлор-7-иод-8-оксихинолин) и вульналин (5-хлор-7-бром-8-оксихинолин). Описание количественного определения подобных галоидированных оксихинолинов, например ■ перевязочных материалах, см. [71].

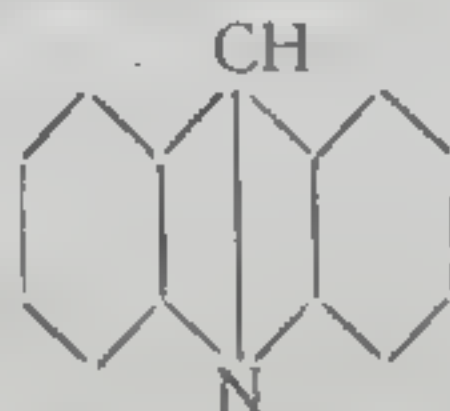
ИЗОХИНОЛИН C_9H_7N 

М. в. 129,15

Изохинолин—жидкость, застывающая при охлаждении ■ кристаллическую массу, поглощающую на воздухе влагу и снова расплывающуюся; т. пл. $24,8^\circ$; т. кип. 240° ; $d^{20}_D=1,0980$; $n^{20}_D=1,6223$. По запаху напоминает бензальдегид. С иодом в сероуглероде дает синий кристаллический тетраиодид; пикрат $C_9H_7N \cdot C_6H_3O_7N_3$ плавится после предварительного спекания при $222-223^\circ$.

АКРИДИН $C_{13}H_9N$ 

или

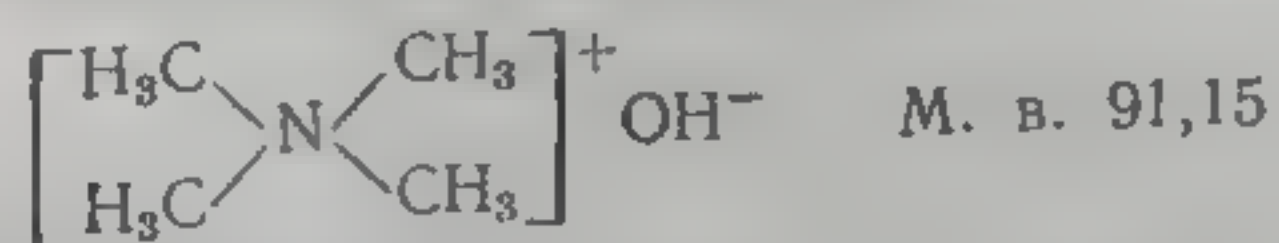


М. в. 179,21

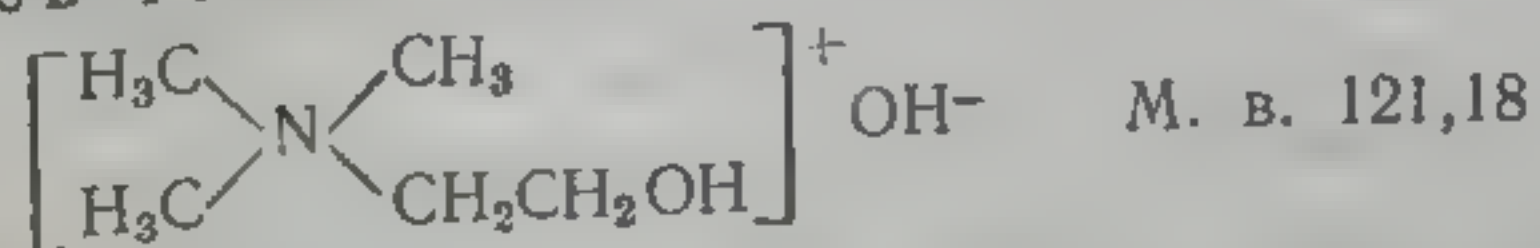
Акридин кристаллизуется из горячей воды в виде бесцветных игл; т. пл. 107° ; т. кип. $345-346^\circ$; сублимируется уже при 100° ; летуч с водяным паром, легко растворим в спирте и эфире; разбавленные растворы акридина обладают синей флуоресценцией. Его пыль вызывает при вдыхании кашель и насморк. Акридин дает хорошо кристаллизующиеся соли, окрашенные в твердом состоянии и ■ концентрированных растворах в желтый цвет; при большем разведении растворы бесцветны, но показывают синюю флуоресценцию.

Хлористоводородная соль $C_{13}H_9N \cdot HCl \cdot H_2O$, коричневатожелтые столбики из горячей воды, т. пл. 225° ; пикрат $C_{13}H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$, канареечно-желтого цвета, весьма плохо растворяется в холодной воде и спирте. Известны также сульфит $(C_{13}H_9N)_2 \cdot H_2SO_3$, представляющий собой желтоватокрасные, почти нерастворимые иглы, и нитрит $C_{13}H_9N \cdot HNO_3$ —желтые иглы.

ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ ОСНОВАНИЯ

ГИДРООКИСЬ ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ $C_4H_{13}ON$ 

Гидроокись тетраметиламмония дает с водой сильно гигроскопичные различно кристаллизующиеся гидраты (из них пентагидрат имеет т. пл. $62-69^\circ$); представляет собой очень сильное основание ■ дает с кислотами хорошо кристаллизующиеся соли; жадно поглощает из воздуха углекислоту.

ГИДРООКИСЬ ТРИМЕТИЛЭТАНОЛАММОНИЯ, ХОЛИН $C_5H_{15}O_2N$ 

Холин—густая сиропообразная жидкость или расплывающаяся кристаллическая масса, имеет щелочную реакцию; весьма легко растворим ■ воде

и спирте, нерастворим в эфире; при нагревании с концентрированным раствором едкого кали выделяет триметиламин; на воздухе поглощает углекислоту и превращается в карбонат, кристаллизующийся в шестигранных табличках. Хлористая соль $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{NCl}$, расплывающиеся иглы из спирта. Хлороплатинат $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ONCl})_2\text{PtCl}_4$, оранжево-красные моноклинные таблички или призмы (листочки) из воды, октаэдры из разбавленного спирта, т. пл. 233—234°; растворяется примерно в 6 частях воды, в поляризационном микроскопе можно наблюдать сильное двойное преломление. Хлораурат $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ONCl} \cdot \text{AuCl}_3$, золотисто-желтые иголки или призмы из воды и спирта, т. пл. 245—246°, трудно растворим в воде, совершенно нерастворим в эфире. Двойное соединение с хлоридом ртути $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ONCl} \cdot 6\text{HgCl}_2$, гексагональные призмы, т. пл. 242—243°, трудно растворим в воде. Двойное соединение с хлоридом кадмия $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ONCl} \cdot \text{CdCl}_2$, кристаллы из воды, осаждается из водного раствора спиртом. Пикролонат $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ON} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, теряет воду при 130° и плавится затем при 158°, разлагается при 241—245°; пикрат, т. пл. 240°.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Наряду с описанными выше характерными солями для открытия холина применяется также осаждение фосфорновольфрамовой и фосформолибденовой кислотами, кислотой Рейнеке, динитро- α - и динитро- β -нафтолом и в виде эннеаиодида. Особенно пригодны хлороплатинат, двойная соль с хлоридом ртути и эннеаиодид.

Открытие холина в виде хлороплатината [72]. Водный раствор хлористого холина обрабатывают хлоридом платины и осаждают хлороплатинат спиртом и эфиром; образуется аморфный желтоватый осадок, дающий после перекристаллизации из воды моноклинные кристаллы, а из горячего водного спирта—кристаллы правильной системы. Эти соли изомерны; моноклинная соль показывает сильное двойное лучепреломление. Чтобы отличить хлороплатинат холина от хлороплатинатов других оснований, кристалл его смачивают водой; при этом кристаллическая форма хлороплатинатов калия, аммония и триметиламмония остается оптически изотропной, а сильное двойное лучепреломление указывает на хлороплатинат холина.

Открытие в виде эннеаиодида. К не слишком концентрированному раствору холина добавляют несколько капель раствора, приготовленного из 100,0 г иодида калия и 153,0 г иода в 200,0 мл воды; появляется коричневый осадок в виде характерных заостренных призм с вдавленными углами, в течение нескольких минут изменяющий свой цвет в зеленый [73]. Реакция весьма чувствительна. Холин удается с полной уверенностью обнаружить под микроскопом при разбавлении 1 : 100 000 [74].

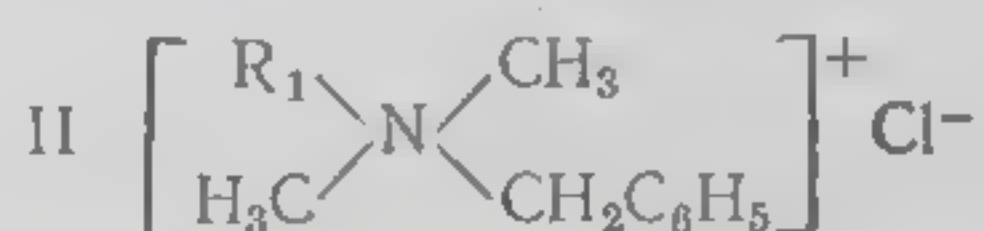
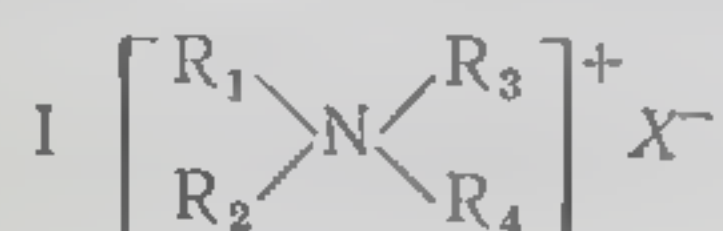
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Холин осаждают раствором иода (описанным выше) в виде эннеаиодида, осадок отделяют, растворяют в хлороформе и титруют периодид раствором тиосульфата. Испытуемый раствор, в котором определяют холин, должен быть нейтральным или слабокислым [75]. В пробирку для центрифугирования вливают 1 мл раствора, в котором содержится около 0,015 г холина, и обрабатывают 0,3 мл раствора иода-иодида калия; появляется коричневый объемистый осадок. Центрифугируют в течение 10 мин. со скоростью 3 000 об/мин., при этом на дне оседают тонкие зеленовато-черные кристаллы. Осадок промывают многократно ледяной водой каждый раз по 5 мл до тех пор, пока промывная жидкость не станет бесцветной. Непромытый осадок сохраняется без изменений, но с того момента, как только попала на него вода, все операции следует производить по возможности быстро. Промывные воды отсасывают через маленький асбестовый фильтр, чтобы уловить частицы осадка, увлекаемые при промывании. К промытому осадку в пробирку для центрифугирования

приливают 1—2 мл хлороформа. Остаток, собранный на асбестовом фильтре, промывают ледяной водой и обрабатывают порциями по 1 мл хлороформа, до тех пор пока он весь не растворится и хлороформ не перестанет окрашиваться. Соединяют оба хлороформных раствора и титруют иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, хорошо встряхивая после каждого добавления тиосульфата. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 0,1335 мг холина.

ИНВЕРТНЫЕ МЫЛА

Под инвертными мылами подразумеваются соли четвертичных аммониевых оснований типа I, где $R_1—R_4$ представляют алкилы с различным числом углеродных атомов или углеродные циклы, X —анион, в основном Cl^- или Br^- .



Водные растворы таких соединений сильно пенятся подобно настоящим мыльным растворам и обладают по большей части высокими бактерицидными свойствами. На этом основании некоторые инвертные мыла широко применяются как высокоактивные дезинфицирующие средства и поступают в продажу в виде водных растворов под различными названиями, как-то: цефирол, квартамон, дезазон, пергинозан или кодан-тинктура. Цефирол, например, представляет собой 10-процентный водный раствор инвертного мыла типа II, где R_1 —алкилы нормального строения с 8, 10, 12, 14, 16 и 18 атомами углерода, т. е. с такими же углеродными цепями, как и природные жирные кислоты.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ [76]

Реакция осаждения. Все перечисленные инвертные мыла, за исключением кодан-тинктуры, отщепляющие аммиак при действии щелочей, дают в 1-процентном водном растворе осадки со следующими соединениями: с азотной кислотой (белый осадок, фильтрат дает с нитратом серебра осадок хлорида серебра); с хлоридом ртути, с реактивом Драгендорфа (стр. 395), иодом-иодидом калия, пикриновой кислотой, реактивом Несслера и т. д.

Реакция с перманганатом. 1—2 капли 1,0—0,1-процентного раствора дезинфицирующего средства подкисляют 1 каплей 10-процентной серной кислоты и добавляют 1 мл хлороформа. Затем по каплям приливают 0,1-процентный раствор перманганата калия в таком количестве, чтобы водный слой даже при встряхивании оставался окрашенным в фиолетовый цвет. Если в растворе присутствовали четвертичные аммониевые основания указанных выше типов, то хлороформный слой окрашивается в отчетливый фиолетово-красный цвет. Чувствительность реакции для цефираля 1 : 10 000. С кодан-тинктурой проба удаётся только после предварительного извлечения петролейным эфиром.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

В коническую колбу емкостью 150 мл вливают пипеткой 5 мл 20-процентного раствора дезинфицирующего средства (т. е. 1 мл первоначального вещества). В случае щелочной реакции подкисляют 3 каплями уксусной кислоты и вливают 20 мл 0,1 н. раствора бихромата калия. После хорошего перемешивания оставляют стоять на 24 часа. Содержимое колбы отфильтровывают от прилипшего ко дну осадка через ватный фильтр в мерную колбу емкостью 50 мл, промывая осадок и фильтр три раза водой по 5 мл. Воронку с фильтром и колбу оставляют для проверочного опыта (см. ниже), раствор в мерной колбе дополняют водой до 50 мл. К 25 мл полученного раствора приливают 5 мл

5-процентного раствора иодида калия и 10 мл 25-процентной серной кислоты и титруют раствором тиосульфата, как обычно.

Вычисление результатов для цефирила со средним молекулярным весом 390. Процент цефирила равен $a \cdot 0,013 \cdot 100$, где a — миллилитры 0,1 н. раствора бихромата калия. Расход 0,1 н. бихромата должен составлять на каждый 1 мл цефирила 7,6 мл, дезакона 10,9 мл, картамона 7,4 мл и пергинозана 4,5 мл.

Проверочный опыт. Через воронку с ватным фильтром вливают в коническую колбу с остатком по 10 мл уксусной кислоты и четыреххлористого водорода. Когда осадок растворится, добавляют кристаллический иодид калия и по его растворению титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата до полного обесцвечивания нижнего слоя четыреххлористого углерода. При этом верхний слой окрашивается в зеленый цвет. Необходимо хорошо перемешивать после каждого прибавления тиосульфата.

Имеется также колориметрический метод, основанный на реакции с перманганатом [76].

ЛИТЕРАТУРА

1. Buehler C. A., Calfee J. D., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6, 351 (1934); Z. analyt. Chem., 105, 307 (1936).
2. Dansi A., Mamoli L., Ciocca B. B., Ann. chim. anal. appl., 22, 561 (1932); Z. analyt. Chem., 105, 308 (1936).
3. Kossel A., Gross R. S., Z. physiol. Chem., 135, 167 (1924); Langley W. D., Albrecht A. J., J. Biol. Chem., 108, 729 (1935); Z. analyt. Chem., 111, 124 (1937).
4. Lyons E., J. Am. Pharm. Ass., 21, 224 (1932); Z. analyt. Chem., 105, 305 (1936).
5. Agulhon H., Thomas P., Bull. soc. chim. Fr., (4) 11, 69 (1912); Z. analyt. Chem., 52, 229 (1913).
6. Murray H. D., Chem. News., 130, 23 (1925); Z. analyt. Chem., 86, 262 (1931); Коренман И. М., ibid., 93, 441 (1933).
7. Häussler E. P., Z. analyt. Chem., 53, 363 (1914).
8. Sah P. P. T., Lei H. H., J. Chin. Chem. Soc., 2, 153 (1934); Zbl., II, 3015 (1934); Sah P. P. T., Mat. Z. S., ibid., 159 (1934); Zbl., II, 3016 (1934).
9. Feigl F., Anger V., Mikrochim. Acta, 1, 127 (1937); Z. analyt. Chem., 115, 449 (1939).
10. Hofmann A. W., Ber., 3, 767 (1870).
11. Sanchez J. A., Anales assoc. quim. Argent., 13, 431 (1925); Z. analyt. Chem., 86, 262 (1931).
12. Anger V., Mikrochem. Acta, 2, 3 (1937); ref. Z. analyt. Chem., 119, 290 (1940).
13. Банар Г. Б., Z. analyt. Chem., 113, 21 (1938); 119, 413 (1940); 122, 119 (1941).
14. Wislicenus W., Kötzele A., Ann., 252, 77 (1889).
15. Банар Г. Б., Z. analyt. Chem., 123, 292 (1942).
16. Vorländer D., Ber., 66, 1789 (1933); 67, 145 (1934).
17. Dietzel R., Paul W., Arch. Pharm. 273, 507 (1935); 276, 408 (1938).
18. Hierneis J., Chemie, 56, 136 (1943).
19. Meyer H., Monatsh., 25, 1213 (1904).
20. van Slyke D. D., Ber., 43, 3170 (1910).
21. Wenderoth H., Chem.-Ing.-Technik, 21, 229 (1949).
22. Reverdin F., de la Harpe Ch., Ber., 22, 1004 (1889).
23. Григорьев П., Z. analyt. Chem., 69, 47 (1926).
24. Lellmann, Ann., 228, 248 (1885).
25. Thiele J., Ber., 40, 955 (1907).
26. Bamberger, Ber., 24, 1646 (1891); Lauth, Compt. rend., 82, 1442 (1876); Bernthsen, Ann., 230, 73, 200 (1885); 251, 1 (1889).
27. Witt, Ber., 10, 874 (1877); 12, 931 (1879); Nietzki, ibid., 10, 1157 (1877); 16, 464 (1883).
28. Noelting, Thesmar, Ber., 35, 650 (1902).
29. Garelli F., Tettamanzi A., Gazz. chim. ital., 63, 75 (1933); Ind. chimica, 8, 577 (1933); Z. analyt. Chem., 105, 310 (1936).
30. Spacu G., Bull. soc. sci. Cluj, 1, 288 (1922); Z. analyt. Chem., 110, 25 (1937).
31. Desvergues L., Z. analyt. Chem., 86, 265 (1931).
32. Dubský J. V., Okčá A., Z. analyt. Chem., 75, 92 (1928).
33. Vlenzenbeek H. J., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 78, 265 (1937).

34. Goldbach H. J., Opfer-Schaum R., Pharmazie, 4, 379 (1949).
35. Kisch B., Biochem. Z., 220, 358 (1930); Z. analyt. Chem., 96, 380 (1934); Borberg N. C., Biochem. Z., 220, 359 (1930).
36. Krauss L., Apotheker-Ztg., 1908, 701 (1909).
37. Fränkel, Allers, Biochem. Z., 18, 40 (1909).
38. Ewins, Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 52, 1033 (1911).
39. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 75, 208 (1934).
40. Mayer R. M., Berg R., Dtsch. Z. ges. gerichtl. Medizin, 24, 258 (1935).
41. Ehrlich P., Dtsch. med. Wochenschr., 1901, 151; Fischer H., Z. physiol. Chem., 73, 237 (1911); Willstätter R., Asatrina, Ann., 385, 204 (1911).
42. Montignie E., Bull. Soc. chim. Fr., (4), 51, 689 (1932).
43. Ciamician G., Silber P., Ber., 17, 142 (1884); Liebermann C., Häse G., ibid., 38, 2847 (1908); Pratesi P., Ann., 504, 258 (1933).
44. Köttnitz M., J. prakt. Chem., 6, 136 (1873).
45. Fischer H., Orth H., Die Chemie des Pyrrols, B. I, S. 71, Leipzig, 1934.
46. Knorr L., Ber., 26, 101 (1893); Auwers, Voss, ibid., 42, 4417 (1909).
47. Kaufmann H. P., Arch. Pharm., 278, 449 (1940).
48. Ванар Г. В., Мацканова М. А., ЖАХ, 2, 21 (1947).
49. Roisman J. S., Z. analyt. Chem., 88, 263 (1932).
50. Kolthoff I. M., J. Am. Pharmac. Ass., 22, 947 (1933).
51. Кольтгоф, Объемный анализ, т. II, стр. 448.
52. Schulek E., Kovács J., Pharmaz. Zentralhalle Dtschl., 82, 1 (1941).
53. Borloz A., Helv. Chim. Acta, 10, 543 (1927).
54. Erikson S., Svensk farmac. Tidskr., 34, 1 (1930); Z. analyt. Chem., 90, 69 (1931).
55. Schulek E., Menyhárdh P., Z. analyt. Chem., 89, 426 (1932).
56. Lautenschläger C. L., Z. physiol. Chem., 102, 226 (1918).
57. Sacks, Ivy A. C., Burgess J. B., Vandalah V. E., Am. Journ. Physiol., 101, 331 (1934); ref. Z. analyt. Chem., 93, 79 (1933).
58. Hanke M. K., Koessler K. T., Z. analyt. Chem., 61, 140 (1922); Barnes H., Peters R. A., ibid., 100, 53 (1935).
59. Goris A., Larssonneau A., Z. analyt. Chem., 62, 160 (1923); Lehner F., Chemiker-Ztg., 46, 877, 817.
60. Schmidt O., Z. angew. Chem., 47, 151 (1934).
61. Ванар Г., Ber., 69, 1066 (1936); Z. analyt. Chem., 113, 23 (1938).
62. Jonescu M. V., Slusanschi H., Bull. soc. chim. biol. Fr., 453 (1933); Z. analyt. Chem., 107, 68 (1936).
63. Spacu G., Z. analyt. Chem., 64, 340 (1924).
64. Daroga R. P., Pollard A. G., J. Soc. Chem. Ind., 60, 207 (1941); ref. Zbl., II, 851 (1943).
65. Böhme, Z. Bakter., 1905, 131.
66. Konto K., Z. physiol. Chem., 48, 185 (1906).
67. Комаровский А. С., Полуектов Н. С., Z. analyt. Chem., 96, 23 (1934).
68. Rosenthaler L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 74, 288 (1933).
69. Poethke W., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 86, 2 (1947).
70. Berg R., Die analytische Verwendung von Oxychinolin (Oxin) und seiner Derivate, Stuttgart, 1938.
71. Wöjahn H., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 86, 15 (1947).
72. Kaufmann M., Vorländer D., Ber., 43, 2735 (1910).
73. Stanek, Z. physiol. Chem., 46, 280; 47, 83; 48, 334.
74. Klein G., Zeller A., Österr. bot. Z., 79, 40 (1930); Z. analyt. Chem., 98, 151 (1943).
75. Roman W., Biochem. Z., 219, 218 (1930).
76. Flotow E., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 83, 181 (1942).

АЛЬДЕГИДЫ

$$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{CHO} \rightarrow \text{R}-\text{COOH}$$

Первичные спирты Альдегиды Карбоновые
кислоты

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакция с фуksiносернистой кислотой (реакция Шиффа) [1]. По предложению Шиффа фуksiносернистую кислоту готовят, растворяя 0,25 г фуksiна в 1 л воды и обесцвечивая раствор пропусканием двуокиси серы. Все дальнейшие изменения, вносившиеся в условия приготовления реактива, не дали никаких значительных улучшений.

Позднее был предложен другой способ приготовления фуксिनсернистой кислоты [2]. 1 г фуксина растворяют в 1 л воды и приливают к нему 20 мл раствора бисульфита натрия, имеющего плотность 1,263. Как только раствор обесцветится, прибавляют 20 мл концентрированной соляной кислоты. Водный раствор или суспензия альдегида дают с таким раствором фиолетовую или синюю окраску.

Применяют также [3] реактив, приготовленный растворением 0,3 г фуксина в 400 мл воды, обесцвеченный прибавлением 100 мл насыщенного водного раствора двуокиси серы и затем профильтрованный. Окраску наблюдают через 15 мин. В большинстве случаев чувствительность пробы падает в результате нагревания, однако при открытии формальдегида нагревание в течение получаса до 60° почти в три раза повышает чувствительность реакции. Считается [4], что большое значение при этой реакции имеет кислотность, и поэтому рекомендуется до прибавления альдегида установить pH ниже 3 (красная окраска по метиловому оранжевому) при помощи небольшого количества кислоты или фосфатного буфера.

Появление красной окраски ■ обесцвеченном сернистой кислотой реактиве [5], вызываемое альдегидами, объясняется не каталитическим обратным окислением фуксина, но специфической реакцией альдегидной группы, так как реакция протекает и при полном отсутствии кислорода. Спектрофотометрические измерения показали, что спектр полученного обратно окрашенного раствора совершенно отличен от спектров фуксина и парафуксина.

Реакция с бензидином в уксуснокислом растворе. Р е а к т и в. 5-процентный раствор бензидина в уксусной кислоте.

1—2 капли или несколько сантиграммов альдегида растворяют в 1 мл уксусной кислоты и добавляют 5 мл реактива. В одних случаях окраска появляется тотчас же, в других—только после нагревания. Формальдегид и ацетальдегид дают сначала помутнение и при нагревании вишнево-красную окраску, цитраль—желтую, анисовый альдегид—оранжево-желтую, коричный альдегид—темную кроваво-красную, *о*-нитробензальдегид—желтоватый осадок, фурфурол—темную красно-фиолетовую, ванилин ■ пиперонал—коричнево-красную, *п*-диметиламинобензальдегид—темнооранжевую окраску.

*Реакция с *м*-фенилендиамин.* Р е а к т и в. Раствор 0,5 г *м*-фенилендиамина в 100 мл воды или спирта. 1—2 капли или несколько сантиграммов альдегида растворяют в 3 мл воды или спирта и приливают к ним водный или спиртовый раствор реактива; окраску наблюдают через час.

Формальдегид дает желто-красную, паральдегид—желтую, фурфурол с водным раствором реактива сначала желто-красную, затем коричневую, со спиртовым раствором—коричнево-красную, вератровый альдегид со спиртовым раствором—темнооранжевую, *о*-нитробензальдегид и ванилин—желтую, *п*-диметиламинобензальдегид—желто-красную окраску.

Реакция с флороглюцином и соляной кислотой [6]. Р е а к т и в. 1-процентный раствор флороглюцина в соляной кислоте.

Для испытания применяют водный или спиртовый 0,1—1,0-процентный раствор альдегида. 2—3 мл этого раствора прибавляют к 5 мл реактива. 1-процентные водные растворы формальдегида и паральдегида дают желтоватую, фурфурола—темнозеленую, почти черную окраску. 0,1-процентные водные растворы вератрового альдегида дают розовую, ванилина и пиперонала—красную окраску; *о*-нитробензальдегид не дает окраски. В 0,1-процентном спиртовом растворе *п*-диметиламинобензальдегид дает красивую розовую окраску, бледнеющую через несколько секунд.

Реакция с резорцином и соляной кислотой. Р е а к т и в. 1-процентный раствор резорцина ■ концентрированной соляной кислоте. Реакцию проводят так же, как и с флороглюцином.

В 1-процентном водном растворе формальдегид мутнеет, паральдегид также мутнеет, но, кроме того, дает желтоватую окраску. В 0,1-процентном спиртовом растворе вератровый альдегид дает розовую, ванилин и пиперонал—красную, *п*-диметиламинобензальдегид—исчезающую розовую окраску. *о*-Нитробензальдегид окраски не дает.

Реакция с сульфаниловой или нафтионовой кислотой (табл. 17) [7]. Р е а к т и в. 10-процентный водный раствор натриевых солей упомянутых кислот.

3—4 мл реактива и 2 мл 1-процентного спиртового раствора альдегида нагревают в фарфоровой чашечке на водяной бане, добавив в случае необходимости каплю концентрированной серной кислоты. Тотчас же появляется окраска, делающаяся более глубокой после выпаривания.

Реакция с нитропруссидом натрия. Многие альдегиды дают с нитропруссидом натрия в присутствии щелочей красную окраску [8, 9]; в отдельных случаях, вместо щелочи, применяется пиперидин [10, 11].

Р е а к т и в ы. 0,5-процентный раствор нитропрусида натрия, раствор щелочи или пиперидин.

Таблица 17

Цветные реакции сульфаниловой и нафтионовой кислот с альдегидами

Альдегид	Окраска раствора при реакции	
	с сульфаниловой кислотой	с нафтионовой кислотой
Бензальдегид	Почти бесцветная	Желтая
Салициловый	Желтая до светлооранжевой	Желтая с зеленым оттенком
Анисовый	Слабая розовая	Грязножелтая
Ванилин	После выпаривания красновато-оранжевая	Коричневато-желтая, с серной кислотой красивая желтая
Коричный	Светложелтая, с серной кислотой оранжевая, почти алая	Ярко желтая, с серной кислотой оранжево-красная
Пиперонал	Почти без окраски, с серной кислотой желтая	После выпаривания зеленовато-желтая

К двум каплям или несколькими сантиграммам альдегида прибавляют раствор нитропруссиды натрия и 10 капель раствора щелочи или 2 капли пиперидина. Вполне ясная окраска может быть получена только с алифатическими альдегидами, например с ацетальдегидом, паральдегидом, акролеином; особенно интенсивная окраска наблюдается в тех случаях, когда реакцию ведут в присутствии пиперидина.

Ароматические альдегиды, такие как вератровый или ванилин, дают только помутнение без всякой характерной окраски. См. также микрометод открытия глицерина, стр. 84.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ

Промежуточное положение, которое занимают альдегиды между первичными спиртами и карбоновыми кислотами, обуславливает их легкую окисляемость и связанные с этим сильные восстановительные свойства. Эти свойства с успехом используются при разрешении задач качественного открытия альдегидов. Как групповые реактивы здесь в первую очередь имеют значение раствор Фелинга, аммиачный раствор окиси серебра и реактив Несслера.

Раствор Фелинга. Реактивы. Раствор 1 : 34,00 г кристаллического сульфата меди растворяют в 500 мл воды; раствор 2 : 173,3 г сегнетовой соли и 50,0 г едкого натра растворяют в воде и разбавляют до объема 500 мл. Растворы 1 и 2 хранят отдельно.

При испытании смешивают по 15 мл обоих растворов, прибавляют 0,5 мл или несколько дециграммов испытуемого вещества и в случае нелетучих веществ тотчас же нагревают, в случае летучих дают предварительно в течение некоторого времени постоять при комнатной температуре. В присутствии веществ, обладающих восстановительными свойствами, выпадает красно-коричневый осадок закиси меди.

Ароматические альдегиды вследствие своего особого отношения к щелочам, за некоторыми исключениями (2,4-диоксибензальдегид), не восстанавливают раствора Фелинга [12].

Аммиачный раствор окиси серебра. Реактив. 5 г нитрата серебра растворяют в 50 мл воды и добавляют раствор аммиака до тех пор, пока снова не растворится выпадающий вначале осадок. Этот раствор восстанавливается альдегидами с образованием металлического серебра, по большей

части выделяющегося
сосуда.
Пример. В
раствора формальде
и нагревают, вра
бирки. Восстанов
зеркала.

Реактив Нессле
коричневый осадок
становленной мета
страдает от того,
осадки. Было пред
хлорида ртути (II)
тиосульфата допус
с солями аммония
ком, образуемым
Реактив. С

ртути (II) и раство
едкого натра в 100
и смешивать только
гида или, например
реактива. Реакция
альдегидов; формал
альдегиды, как, н
через некоторое в

Способность д
присоединения отк
ственного открыти
к альдегидам амм
значение, для откр
Наоборот, присоед
как для качествен
Присоединени
натрия, дают хор

Эти бисульфитны
ленными кислотам
Пример. В
бирке с пятикра
бисульфита. Вып
фитом натрия—би
и сульфит натрия
единения гидрол

Хотя появление
продукта присое
и сам сульфит н
Реакция образ
быть применена
контрольном оп
раствора сульф

части выделяющегося в виде серебряного зеркала на стенках реакционного сосуда.

Пример. В пробирку большого размера вливают 0,5 мл 30-процентного раствора формальдегида, добавляют 10 мл аммиачного раствора окиси серебра и нагревают, вращая над пламенем горелки и стараясь не встряхивать пробирки. Восстановленное серебро осаждается в виде красивого серебряного зеркала.

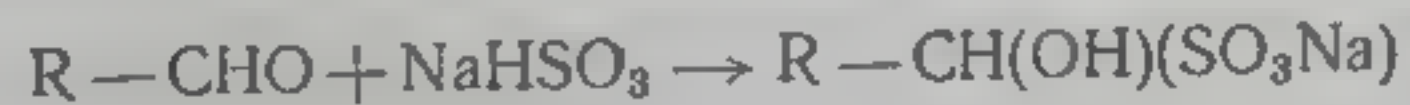
Реактив Нesslera. Альдегиды дают с реактивом Нesslera сначала красно-коричневый осадок, который со временем сереет вследствие выпадения восстановленной металлической ртути. Специфичность этой реакции несколько страдает от того, что и соли аммония дают с реактивом Нesslera подобные осадки. Было предложено [13] применять вместо реактива Нesslera раствор хлорида ртути (II), содержащий тиосульфат натрия и едкий натр. Вместо тиосульфата допустимо применение сульфита натрия. Такой реактив дает с солями аммония белый осадок, который никак нельзя смешать с серым осадком, образуемым альдегидами.

Реактив. Смешивают равные объемы 2-процентного раствора хлорида ртути (II) и раствора 10,0 г тиосульфата натрия или сульфита натрия и 8,0 г едкого натра в 100 мл воды. Рекомендуются сохранять эти растворы отдельно и смешивать только перед производством опыта. Небольшое количество альдегида или, например, 0,1 мл содержащей альдегид пробы смешивают с 2—3 мл реактива. Реакция отличается большой чувствительностью для большинства альдегидов; формальдегид мгновенно дает уже на холоду серый осадок, другие альдегиды, как, например, бензойный, вератровый, протокатеховый, лишь через некоторое время, обычно после легкого нагревания.

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

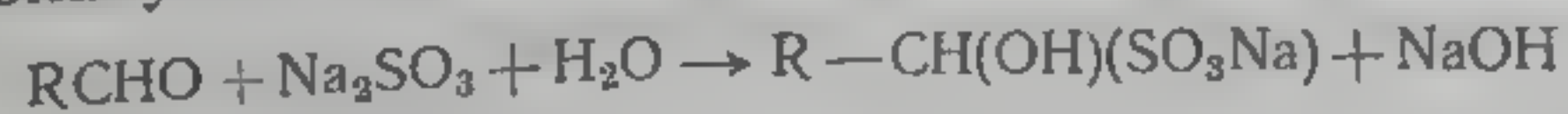
Способность двойной связи между углеродом и кислородом к реакциям присоединения открывает дальнейшие возможности в разрешении задач качественного открытия альдегидов. Несмотря на то, что реакция присоединения к альдегидам аммиака и цианистого водорода имеет широкое препаративное значение, для открытия альдегидов она используется лишь в редких случаях. Наоборот, присоединение сернистой кислоты и ее солей широко применяется как для качественного, так и для количественного определения альдегидов.

Присоединение сульфитов. Многие альдегиды, присоединяя бисульфит натрия, дают хорошо кристаллизующиеся продукты присоединения:



Эти бисульфитные соединения при кипячении с раствором соды или разбавленными кислотами отщепляют обратно исходный альдегид.

Пример. Несколько капель бензальдегида сильно встряхивают в пробирке с пятикратным количеством приблизительно 40-процентного раствора бисульфита. Выпадает кристаллическое соединение бензальдегида с бисульфитом натрия—бисульфитное соединение. Вместо бисульфита можно применять сульфит натрия. При этом образующийся непосредственно продукт присоединения гидролизуются и раствор приобретает щелочную реакцию:



Хотя появление щелочной реакции уже служит указанием на образование продукта присоединения к сульфиту, но следует обратить внимание на то, что и сам сульфит натрия может в водных растворах иметь щелочную реакцию. Реакция образования бисульфитных соединений при действии сульфита может быть применена и как количественный метод определения, если только в контрольном опыте предварительно установлена степень гидролиза самого раствора сульфита натрия (см. стр. 184).

РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ

Другая группа реакций, применяемых для открытия альдегидов, основана на способности альдегидной группы легко конденсироваться с целым рядом разнообразных неорганических и органических соединений.

Фенилгидразин и его замещенные. Фенилгидразин дает с альдегидами фенилгидразоны:



Эту конденсацию можно осуществлять, просто смешивая эквимолекулярные количества компонентов, причем большей частью тотчас же начинается реакция, сопровождаемая выделением воды, но можно поступать и следующим образом: фенилгидразин растворяют в разбавленной уксусной кислоте и добавляют альдегид, и если последний при этом плохо растворяется, то приливают спирт до получения однородного раствора. При стоянии или при нагревании смеси на водяной бане происходит образование фенилгидразона, выделяющегося в кристаллической форме или в виде масла; фенилгидразон далее очищают обычными способами. Небольшие количества легко реагирующих с фенилгидразоном альдегидов можно брать в реакцию в виде суспензии (см. ниже).

Образование фенилгидразонов представляет весьма специфичную и исключительно чувствительную реакцию, свойственную большинству альдегидов; этим путем, например, удастся прекрасно доказать присутствие небольших количеств бензальдегида. Свободные минеральные кислоты препятствуют реакции или замедляют ее, поэтому если они присутствуют, то перед опытом следует их нейтрализовать щелочью или добавить ацетата натрия.

О реакции фенилгидразина с сахарами см. на стр. 320.

Пример. К уксуснокислому раствору фенилгидразина добавляют 1—2 капли бензальдегида и сильно встряхивают. Сначала появляется молочная муть и вскоре начинает выпадать в виде хлопьев осадок фенилгидразона. Так же легко реагирует и фурфурол.

Рекомендуется и другой способ получения фенилгидразонов [14]. Фенилгидразин обливают 10-кратным количеством воды и пропускают в смесь двуокись серы; сначала выпадает осадок в виде кристаллических листочков, затем он снова растворяется, при этом образуются



С этим реактивом удастся получить фенилгидразоны формальдегида, ацетальдегида, бензальдегида, *м*-нитробензальдегида, куминового альдегида, фурфурола, различных сахаров и некоторых кетонов, кетокислот и дикетонов.

Вместо фенилгидразина предлагается применять разнообразные замещенные фенилгидразины, однако в этих случаях отдельные альдегиды могут реагировать самым различным образом.

п-Бромфенилгидразин [15] не дает с формальдегидом каких-либо продуктов, могущих служить целям идентификации, но дает количественно *п*-бромфенилгидразоны с ванилином, с анисовым альдегидом и *п*-оксибензальдегидом и не дает их количественно с бензальдегидом и салициловым альдегидом. *п*-Нитрофенилгидразин тотчас же образует осадок с формальдегидом, но не количественно, с противоположностью бензальдегиду, салициловому альдегиду, *п*-оксибензальдегиду, анисовому альдегиду и ванилину, реагирующим количественно.

п-Нитрофенилгидразин применяется для микрохимического открытия летучих альдегидов, например ацетальдегида, в частях растений [16]. На покровное стеклышко наносят одну каплю уксуснокислого раствора *п*-нитрофенилгидразина и покрывают этим стеклышком (капель вниз) микростаканчик, где находится исследуемый материал. Летучий альдегид, отгоняющийся при нагревании на водяной бане, поглощается каплей раствора *п*-нитрофенил-

гидразина
можно да
по темпер
Значи
2,4-динитр
ченые дин
кристалли
одно досто
Его приме
количеств
а) 5,0
батывают 2
холодильн
части в кр
б) 4,0
соляной к
причем в
в 1 200 мл
к нему ис
динитрофе
форму, ко
зон перекр
Получ
ции альдег
эфирного
этот раств
гидразина
тельного с
отфильтро
лизывавак

Темп
гидов и
Альд

гидразина и, конденсируясь с последним, дает *p*-нитрофенилгидразон, который можно далее идентифицировать под микроскопом по форме кристаллов или по температуре плавления.

Значительными преимуществами перед другими гидразинами обладает 2,4-динитрофенилгидразин [17]. Помимо того, что устойчив сам реактив, полученные динитрофенилгидразоны, особенно алифатических альдегидов, прекрасно кристаллизуются и имеют резкие температуры плавления. Реактив имеет еще одно достоинство, а именно, во многих случаях он весьма реакционноспособен. Его применяют в виде спиртового или водного раствора ■ присутствии больших количеств кислоты; пользоваться уксусной кислотой не рекомендуется.

а) 5,0 г 2,4-динитрофенилгидразина суспендируют в 150 мл спирта и обрабатывают 2 г исследуемого альдегида. Смесь кипятят ■ течение часа с обратным холодильником ■ охлаждают. Динитрофенилгидразон выпадает по большей части ■ кристаллической форме и может быть перекристаллизован из спирта.

б) 4,0 г 2,4-динитрофенилгидразина суспендируют в 25 мл 2,0 н. раствора соляной кислоты и обрабатывают 20 мл концентрированной соляной кислоты, причем выпадает солянокислый динитрофенилгидразин. Его растворяют в 1 200 мл 2,0 н. раствора соляной кислоты, раствор фильтруют и прибавляют к нему исследуемый альдегид. Довольно скоро начинает выпадать осадок динитрофенилгидразона. При сильном встряхивании осадок переходит в такую форму, которая может быть легко отфильтрована; далее динитрофенилгидразон перекристаллизуют из спирта.

Получение 2,4-динитрофенилгидразонов использовано для идентификации альдегидов и кетонов, присутствующих в эфирных маслах [18]. 0,05—0,5 мл эфирного масла растворяют в пятикратном количестве спирта и прибавляют этот раствор по каплям к 2—5 мл насыщенного раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н. соляной кислоте, каждый раз хорошо встряхивая. После длительного стояния выпадает кристаллический динитрофенилгидразон, который отфильтровывают, промывают 2 н. раствором соляной кислоты и перекристаллизуют из подходящего растворителя.

Таблица 18

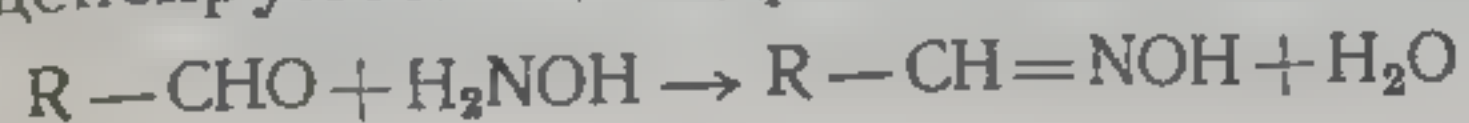
Температуры плавления некоторых 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов и кетонов

Соединение	Цвет	Т. пл., °C
Бензальдегид	Оранжевый	237
Коричный альдегид	Красный	255
<i>d</i> -Цитронеллаль	Оранжевый	77
Куминовый альдегид	Красный	243
<i>d</i> -Карвон	»	190
<i>l</i> -Карвон	»	193
Цитраль	»	110
Пулегон	»	147
Ментон	Оранжевый	146
Метилнионилкетон	Желтый	63

Температуры плавления некоторых 2,4-динитрофенилгидразонов, альдегидов ■ кетонов приведены в табл. 18.

гидроксиламин и его производные

Альдегиды конденсируются с гидроксиламином, образуя оксимы:



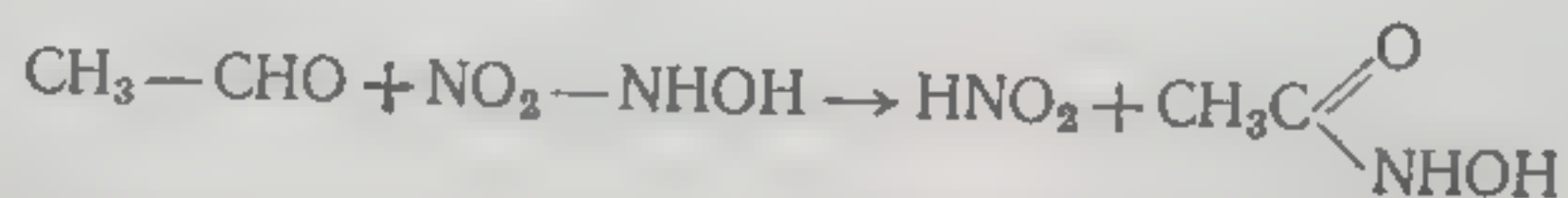
Реакция с солянокислым гидроксиламином. Оксимы растворимых в воде альдегидов получают в водных растворах. На моль альдегида берут 1,5 моля солянокислого гидроксилamina и прибавляют соответствующее количество едкого натра или кали. Для альдегидов, нерастворимых в воде, пользуются водно-спиртовым раствором.

Приготовление спиртового раствора гидроксиламина. 1 моль солянокислого гидроксилamina перемешивают с 1 молем едкого кали и небольшим количеством воды, затем приливают абсолютный спирт, причем выпадает хлористый калий. Раствор фильтруют и прибавляют к спиртовому раствору исследуемого альдегида в таком количестве, чтобы в реакционной среде имелся избыток гидроксилamina (вообще достаточно 1,5 моля гидроксилamina). Можно также растворить альдегид в спирте и добавить к нему смесь из вычисленного количества солянокислого гидроксилamina и едкого кали в возможно малом количестве воды.

Реакция протекает во многих случаях при комнатной температуре, иногда же требуется нагревание на водяной бане с обратным холодильником в течение 0,5—2 час.

Реакция с гидроксилaminосульфокислым натрием. Вместо солянокислого гидроксилamina или гидроксилamina основания рекомендуется применять гидроксилaminосульфокислый калий или цинкхлоридгидроксилamin. Если вещество чувствительно к действию щелочей, то реакцию ведут в присутствии карбонатов калия или натрия, бикарбоната натрия или ацетатов калия или натрия. Поэтому желательно в предварительном опыте установить наиболее благоприятные условия проведения реакции.

Реакция с нитрогидроксилaminом. Альдегиды дают с нитрогидроксилaminом гидроксамовые кислоты:



Образование гидроксамовых кислот легко доказать по появлению интенсивной красной окраски при действии хлорида железа (III) в водном растворе. Эта окраска исчезает после добавления концентрированной соляной кислоты и снова появляется при разбавлении водой [19, 20].

Для превращения альдегидов в гидроксамовые кислоты можно применять N-бензолсульфогидроксилamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHOH}$ [21, 22].

Этот реактив рекомендуется для открытия альдегидов в эфирных маслах. Исследуемое вещество нагревают с ничтожно малым количеством реактива и спиртовым раствором едкого кали, охлаждают, разбавляют водой, добавляют эфира и после нейтрализации соляной кислотой приливают раствор хлорида железа (III); в присутствии альдегидов появляется красная, иногда желтая окраска.

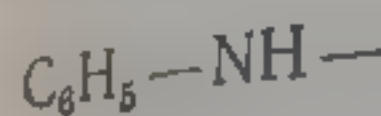
Реакция с семикарбазидом, 4,4-дифенилсемикарбазидом и 1,4-дифенилкарбазидом. Семикарбазид конденсируется с альдегидами и дает семикарбазоны:



Вычисленное количество солянокислого семикарбазид, взятое с некоторым избытком, и равное ему количество ацетата натрия растворяют в трехкратном количестве воды. К этому раствору прибавляют рассчитанное количество альдегида и сильно встряхивают. В большинстве случаев семикарбазон выпадает уже на холоду; образование его можно ускорить, добавив несколько капель метилового спирта, не содержащего ацетона.* Семикарбазоны перекристаллизовывают из метилового спирта.

* Ускоряющее влияние метилового спирта на реакцию образования семикарбазонов впервые обнаружено Н. Д. Зелинским [Ber., 30, 1541, (1897)].—Прим. ред.

Соверше
с тиосемика
базида можн
дом [23], кот
быстрее, чем
получаемые
дегидов водн
с водноспирт
ацетата натр
свободным ос
легко гидрол
выделять.
1,4-Дифе
альдегидами
лением анил



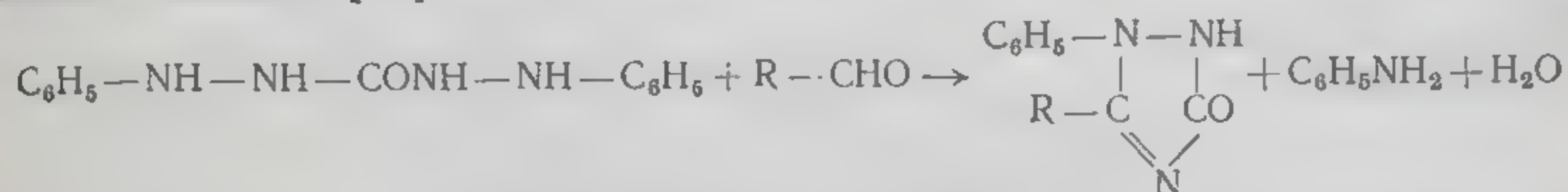
Реакцию
тата натрия.
реакции, мо
1,4-дифенилк
который отго
образовавший
дами, удаеся
или слабоще
Для иде
замещенные
Реакция
зорцин (димер

Лучший
к слабощелоч
стояния под
сация тотчас
лизываеся
и легко могу
Конденса
приводит к
также предст
терными тем
При кон
воды за счет
и другой—от

Из опис
ваны и для
общего прим
12 к. Бауер

Совершенно так же осуществляется реакция конденсации альдегидов с тиосемикарбазидом при получении тиосемикарбазонов. Вместо семикарбазида можно в некоторых случаях пользоваться и 4,4-дифенилсемикарбазидом [23], который хорошо сохраняется в виде свободного основания, реагирует быстрее, чем сам семикарбазид, и дает менее растворимые производные, легче получаемые в чистом виде. При получении производных алифатических альдегидов водный раствор солянокислого 4,4-дифенилсемикарбазида смешивают с водноспиртовым раствором альдегида и добавляют вычисленное количество ацетата натрия. В случае ароматических альдегидов действуют на альдегид свободным основанием в спиртовом растворе. Разбавленные кислоты очень легко гидролизуют 4,4-дифенилсемикарбазоны, поэтому их довольно трудно выделять.

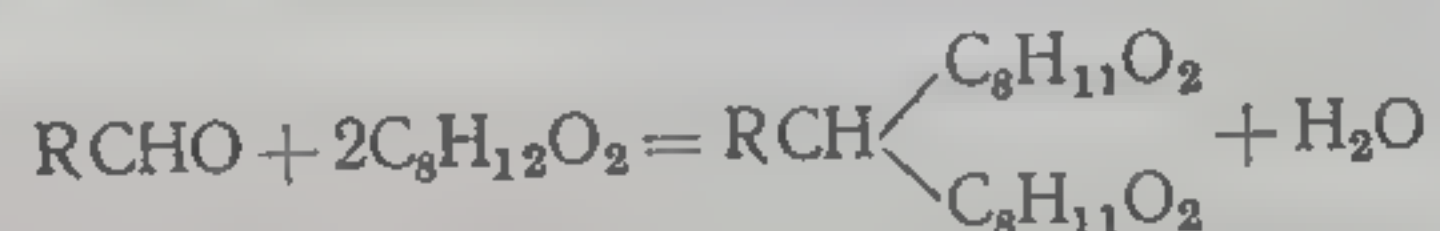
1,4-Дифенилкарбазид конденсируется преимущественно с ароматическими альдегидами в производные 1-фенил-1,2,4-триазолона с одновременным отщеплением анилина [24]:



Реакцию ведут в уксуснокислом растворе в присутствии безводного ацетата натрия. Образование анилина, отщепляющегося, как правило, при этой реакции, может служить доказательством присутствия альдегида. Один 1,4-дифенилкарбазид дает в условиях реакции самое большое следы анилина, который отгоняется с паром только из сильнощелочных растворов. Анилин же, образовавшийся при реакции конденсации 1,4-дифенилкарбазида с альдегидами, удается отогнать с паром как из уксуснокислого, так из нейтрального или слабощелочного раствора. Реакцию отщепления анилина см. на стр. 150.

Для идентификации альдегидов были рекомендованы также и другие замещенные семикарбазиды, например толилсемикарбазид [25].

Реакция с диметилдигидрорезорцином (димедоном). Диметилдигидрорезорцин (димедон) легко конденсируется с альдегидами [26].



Лучший способ проведения реакции конденсации состоит в следующем: к слабощелочному раствору димедона добавляют альдегид и после некоторого стояния подкисляют разбавленной уксусной кислотой. Продукт конденсации тотчас же выпадает и после отделения (фильтрованием) перекристаллизуется из спирта. Эти продукты конденсации хорошо кристаллизуются и легко могут быть идентифицированы по их температурам плавления.

Конденсация в теплом уксуснокислом растворе (вместо водноспиртового) приводит к образованию ангидридов альдегиддимедонов. Эти ангидриды также представляют собой хорошо кристаллизующиеся соединения с характерными температурами плавления.

При конденсации димедона с оксиальдегидами происходит отщепление воды за счет двух гидроксильных групп: одной от диметилдигидрорезорцина и другой—от оксиальдегида.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ

Из описанных выше качественных реакций альдегидов многие использованы и для количественного определения, однако ни одна из них не имеет общего применения. Каждый метод дает хорошие результаты только для

некоторых альдегидов и совершенно непригоден для других, где реакция не протекает количественно [27]. Описываемые ниже методы пригодны для наибольшего числа случаев. Остальные методы приведены при описании отдельных альдегидов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ВИДЕ *p*-БРОМФЕНИЛГИДРАЗОНА И *p*-НИТРОФЕНИЛГИДРАЗОНА

а) К профильтрованному раствору 0,5 г *p*-бромфенилгидразина в 75 мл горячей воды приливают 25 мл нагретого до 50° 1-процентного раствора альдегида. Через полчаса осаждение гидразона заканчивается; осадку дают отстаиваться в течение 5 час. и затем фильтруют через стеклянный фильтр. После промывания горячей водой высушивают и взвешивают. Фактор пересчета для бензальдегида 0,3856 и для ванилина 0,4750.

б) Около 0,1 г альдегида растворяют в 100 мл 12-процентной уксусной кислоты. 25 мл этого раствора разбавляют 50 мл воды и обрабатывают 30 мл 30-процентной уксусной кислоты, содержащей требуемое количество *p*-нитрофенилгидразина. После пятичасового стояния отфильтровывают осадок через взвешенный стеклянный тигель, промывают 10-процентной уксусной кислотой до тех пор, пока промывные воды при разбавлении спиртом не будут давать лишь слабой мути, высушивают при 105° и взвешивают. Метод особенно удобен для определения ванилина и *p*-оксибензойного альдегида. Чтобы вычислить количество альдегида, вес полученного нитрофенилгидразона умножают в случае бензойного альдегида на 0,440, салицилового и *p*-оксибензойного альдегида на 0,4747, анисового альдегида на 0,5019 и ванилина на 0,5853. Ошибка определения составляет для бензойного, салицилового и анисового альдегидов 2—4%.

Осаждение в виде 2,4-динитрофенилгидразонов также рекомендовано как метод количественного определения [28, 29] альдегидов и кетонов. Бензойный альдегид дает 95,3%, ацетон—98,93% и бензофенон 98,8% от теоретически вычисленных количеств 2,4-динитрофенилгидразона.

Определение альдегидов и кетонов в эфирных маслах в виде 2,4-динитрофенилгидразонов производят следующим образом [30]: около 0,3 г масла, точно взвешенного, растворяют в 5 мл спирта, добавляют реактив (см. ниже), хорошо перемешивают и оставляют на ночь. Затем фильтруют через взвешенный сухой фильтр, промывают 100 мл 30-процентного спирта и высушивают в течение 3 час. при 80—110°.

Реактив для осаждения 0,4 г 2,4-динитрофенилгидразина растворяют в смеси из 5 мл концентрированной серной кислоты и 5 мл воды и этот раствор разбавляют смесью из 30 мл воды и 20 мл спирта.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ВИДЕ ОКСИМОВ

Количественное определение альдегидов и кетонов основано на реакции образования оксимов при действии солянокислого или сернокислого гидроксиламина, причем выделяется соляная или серная кислота, которая может быть оттитрована раствором щелочи.

Титрование в присутствии индикатора метилового оранжевого дает обычно слишком низкие результаты и требует введения эмпирически найденных поправочных факторов. При титровании в присутствии бромфенолового синего [31] результаты настолько точны, что метод может быть использован и при исследовательских работах, если только анализируемое вещество способно достаточно быстро давать оксим.

Р е а к т и в ы. 0,5 н. водный раствор чистого, нейтрального по бромфеноловому синему сернокислого гидроксиламина; раствор бромфенолового синего: 0,1 г в 100 мл 30-процентного спирта; 0,1 н. раствор едкого натра.

Испытуемый раствор обрабатывают раствором сернокислого гидроксиламина, прибавляют 3—5 капель индикатора и после короткого перемешивания

титруют
вещества
ляют, до

Прод
раствори
силь обра
твором ед
менения
так и при
мальдегид
Цвет
и анилин
ления ал
См. такж
(стр. 205

Форм
т. кип.—
мальдегид
мальдегид
формальд
(но не с э
испарени
Под влия
ский поли
мальдегид
димедон.

В 10 л
Витта, вно
хлорида ж
и нагреван
вающаяся,
пользовать
рожно, так
ску [34].
α-Окси
ацетальдег
Реакци
жидкости
рошину, д
натрия и 1
мальдегид
Реакци
исключите
открытия
5 мл проб

титруют тотчас же 0,1 н. раствором едкого кали. Медленно реагирующие вещества требуют предварительного нагревания. Мутные растворы просветляют, добавив спирт.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ВИДЕ ПРОДУКТА КОНДЕНСАЦИИ С ДИМЕДОНОМ

Продукты конденсации многих альдегидов с димедоном (табл. 19) плохо растворимы в воде. Чтобы количественно определить альдегид, можно взвесить образовавшийся продукт конденсации или оттитровать его 0,1 н. раствором едкого натра в спиртовом растворе. Некоторые альдегиды требуют применения поправок на потерю вследствие растворимости как при осаждении, так ■ при промывании осадка. Подробности метода указаны при описании формальдегида ■ уксусного альдегида на стр. 185.

Цветные реакции с фуксиносернистой кислотой [32], *m*-фенилендиамином и анилинацетатом [33], хотя и использованы для колориметрического определения альдегидов, однако, пригодны только ■ отдельных специальных случаях. См. также метод определения альдегидов и кетонов по Штильману ■ Реду (стр. 205).

АЛИФАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ

ФОРМАЛЬДЕГИД CH_2O

HCHO М. в. 30,03

Формальдегид представляет собой при комнатной температуре газ; т. кип.— -21° ; очень хорошо растворим в воде. Водные товарные растворы формальдегида, известные под названием формалина, могут содержать до 55% формальдегида и различные количества метилового спирта. Водные растворы формальдегида имеют резкий запах. Формальдегид смешивается со спиртом (но не с эфиром) ■ любых соотношениях. При выпаривании или при свободном испарении выпадает аморфный полимер формальдегида состава $(\text{CH}_2\text{O})_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Под влиянием серной кислоты из водных растворов выделяется кристаллический полиоксиметилен (триоксиметилен); с аммиаком ■ водных растворах формальдегид дает кристаллический гексаметиленetetрамин, с димедоном—формальдимедон.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ

В 10 мл испытуемой жидкости растворяют небольшое количество пептона Витта, вносимое на кончике ножа, добавляют 3—4 капли 3-процентного раствора хлорида железа (III), 5 мл концентрированной соляной кислоты (уд. веса 1,19) и нагревают до кипения. Появляется фиолетовая окраска, постепенно усиливающаяся, но затем переходящая в синюю. Вместо хлорида железа (III) можно пользоваться и перекисью водорода, однако добавлять ее следует очень осторожно, так как избыток перекиси водорода разрушает образовавшуюся окраску [34].

α -Оксиметилфурфурол дает при этой реакции также фиолетовую окраску, ацетальдегид—коричневатую.

Реакция с фенилгидразином и нитропруссидом натрия [35]. В испытуемой жидкости растворяют кусочек солянокислого фенилгидразина величиной с горошину, добавляют 2—4 капли 5—10-процентного раствора нитропруссиды натрия и 15 капель 15-процентного раствора едкого натра. В присутствии формальдегида тотчас же появляется синяя или зеленовато-синяя окраска.

Реакция с фенилгидразином и феррицианатом калия [36]. Эта реакция исключительно специфична и ■ одной из модификаций особенно пригодна для открытия малых количеств формальдегида, например в сточных водах [37]. 5 мл пробы, в случае необходимости предварительно профильтрованной,

Таблица 19

Свойства продуктов конденсации с димедоном

Продукт конденсации	Кристаллическая форма продукта	Температура плавления, °C	Кристаллическая форма ангидридов	Т. пл., °C
Формальдимедон	Иглы	189	Листочки с при- тупленными уг- лами	171
Ацетальдимедон	Кристаллы с матовым блеском, часто в форме листьев па- поротника	139	Шестигранные ли- сточки	173—174
Пропиональдиме- дон	Призматические ли- сточки	154—156	Призматические кристаллы	142—143
Изовалеральдиме- дон	Четырехугольные таб- лички	154—155	—	172—173
Энантальдимедон	—	103	Большие прозрач- ные кристаллы	112
Акролеиндимедон	Призматические кри- сталлы	192, спекается выше 186°	Призмы	162—163
Кроноальдимедон	Продолговатые призм- ы	183	»	167, однородный при 163°
Цитронеллальди- медон	Тонкие листочки	77—78	—	—
Бензальдимедон	Призматические таб- лички	Около 193	—	200
Циннамальдимедон	Белые призматические кристаллы	212—214	Блестящие листоч- ки	174—175
Куминальдимедон	Призматические ли- сточки	170—171	Крупные иглы	172—173
<i>n</i> -Оксибензальди- медон	Листочки и таблички	180—190	Призматические кристаллы	246
Анизальдимедон	Призматические таб- лички	144—145	Призмы	243
Салицилальдиме- дон	—	—	Палочки	208
<i>o</i> -Хлорбензальди- медон	Иглы	208	Ромбические кри- сталлы	224—226
Ванилальдимедон	Призматические таб- лички	196—198	Короткие палочки	227—228
Пиперональдиме- дон	Октаэдрические кри- сталлы	177—178	Длинные палочки	219—220
<i>n</i> -Диметиламино- бензальдимедон	Желтые призмы	192—194	—	—
Фурфуральдимедон	Иглы	160	Блестящие листоч- ки	162—165

обрабатыва
раствора со
жеприготов
встряхиваю
центного ра
менее интен
На осно
формальдег

Реакции
раствора ед
некоторое в
переходяща

Реакции
формальдег
ра едкого н
зывает появ
раствора р
перемешива
концентрир
соприкосно
римые в вод
товый цвет
реакции. Д
мальдегида
зойный аль

Реакции
роглюцином
видный оса
Было п
натра и пол
раствора ко
[42]. При п
средственно
нуть перег

Реакции
дегида, об
[6,0 г орци
200 мл спи
белый осад
только пос
на кипяще
раствор, о
Укусный
не изменяе
О реа

Раств
твора сер
в розовый
проводите
ристоводо
вляет 1 :

обрабатывают 0,5 мл свежеприготовленного и профильтрованного насыщенного раствора солянокислого фенилгидразина. Затем добавляют 3 капли также свежеприготовленного 10-процентного раствора феррицианида калия и хорошо встряхивают. В присутствии формальдегида после приливания 10 мл 10-процентного раствора едкого натра сразу появляется красная окраска, более или менее интенсивная в зависимости от содержания формальдегида.

На основе этой реакции разработан колориметрический метод определения формальдегида, например в сточных водах [37].

РЕАКЦИИ С ФЕНОЛАМИ

Реакция с β-нафтолом. β-Нафтол растворяют в небольшом количестве раствора едкого натра и прибавляют несколько капель формальдегида; через некоторое время, а при нагревании сразу, появляется зеленая окраска, затем переходящая в темносинюю [38].

Реакция с резорцином. Несколько миллилитров жидкости, содержащей формальдегид, нагревают до кипения с равным объемом 50-процентного раствора едкого натра и несколькими сантиграммами резорцина. Формальдегид вызывает появление желтой окраски, изменяющейся затем в красную [39]. 2 мл раствора резорцина, имеющего концентрацию около 0,1% [40], тщательно перемешивают с равным объемом испытуемого раствора и подслаивают 2 мл концентрированной серной кислоты. В присутствии формальдегида на границе соприкосновения двух слоев тотчас же начинают выпадать тяжелые, нерастворимые в воде белые хлопья, а под ними образуется окрашенное в красно-фиолетовый цвет кольцо. Муравьиная, щавелевая и винная кислоты не мешают реакции. Другие альдегиды хотя и дают осадок, но без характерного для формальдегида фиолетового кольца; уксусный альдегид дает яркозеленое, бензойный альдегид — желтое кольцо.

Реакция с флороглюцином. При нагревании раствора формальдегида с флороглюцином и концентрированной серной кислотой выпадает белый хлопьевидный осадок, постепенно меняющий свой цвет в желтовато-красный [41].

Было предложено также вести эту реакцию в 10-процентном растворе едкого натра и полученную окраску сравнивать с окраской смеси из 0,025-процентного раствора конго красного и 0,01-процентного раствора метилового оранжевого [42]. При помощи последнего метода удастся обнаружить формальдегид непосредственно в моче. Гексаметиленetetрамин следует перед испытанием подвергнуть перегонке.

Реакция с орцином [43]. 2 мл раствора, содержащего не менее 2 мг формальдегида, обрабатывают 10 каплями раствора орцина и хлорида железа (III) [6,0 г орцина и 40 капель 10-процентного раствора хлорида железа (III) в 200 мл спирта] и 2 мл концентрированной соляной кислоты; тотчас выпадает белый осадок. В случае меньших количеств формальдегида осадок выпадает только после нагревания. Полученный осадок при 15—20-минутном нагревании на кипящей водяной бане принимает коричневую окраску и в щелочах дает раствор, окрашенный в сине-красный цвет с сильной зеленой флуоресценцией. Уксусный альдегид дает точно такой же осадок, но последний при нагревании не изменяет цвета и дает в щелочах желтые растворы без флуоресценции.

О реакции с пентозами см. при описании последних.

РЕАКЦИЯ С МОРФИНОМ И СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ [44]

Раствор, содержащий формальдегид, окрашивается после добавления раствора сернокислого морфина в концентрированной серной кислоте (0,35 : 100) в розовый цвет, переходящий затем в темный сине-фиолетовый. Реакцию можно проводить различными путями. Вместо сернокислого морфина пригоден и хлористоводородный морфин. Чувствительность реакции очень высока и составляет 1 : 250 000.

Интенсивная окраска, главным образом синего тона, появляется ■ при действии раствора кодеина в серной кислоте. Высокие концентрации формальдегида дают зеленую окраску, и в таких случаях лучше предварительно разбавить испытуемый раствор. Реакция становится еще отчетливее от добавления даже следов хлорида железа (III) [45]. В пробирку вливают 3—4 мл серной кислоты, около 10 капель 1-процентного спиртового раствора кодеина, 2 капли раствора хлорида железа (III) и наконец по каплям разбавленный раствор формальдегида. Присутствие формальдегида можно обнаружить по появлению синей окраски. Реакция весьма чувствительна ■ позволяет обнаружить формальдегид ■ количествах до 1 γ.

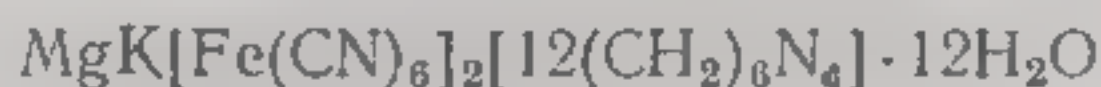
ОТКРЫТИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА ■ ВИДЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА

Несколько миллилитров водного раствора формальдегида (больше или меньше—в зависимости от его содержания) обрабатывают избытком аммиака и выпаривают на водяной бане, добавляя время от времени небольшие количества аммиака так, чтобы раствор постоянно имел щелочную реакцию. Остаток представляет собой характерные кристаллы гексаметилентетрамина, идентичность которого может быть доказана следующими реакциями:

Реакция с хлоридом ртути (II). Остаток от выпаривания растворяют в 3—5 мл воды, помещают одну каплю этого раствора на предметное стекло и добавляют одну каплю насыщенного водного раствора хлорида ртути (II). Тотчас или через некоторое время образуется осадок, имеющий вид октаэдров или звездочек с тремя и больше лучами.

Реакция с реактивом Майера (стр. 394). К одной капле раствора (см. выше) прибавляют каплю раствора реактива Майера и очень маленькую капельку (из капилляра) разбавленной соляной кислоты: появляются гексагональные светложелтые звездочки.

Реакция с феррицианидом магния-калия [46]. 1 мл раствора (см. выше) гексаметилентетрамина обрабатывают несколькими каплями насыщенного раствора сульфата магния и свежеприготовленного раствора феррицианида калия (1+19); ■ виде желтых чешуйчатых кристаллов выпадает осадок двойного соединения гексаметилентетрамина и феррицианида калия-магния состава



КАПИЛЛЯРНЫЙ МЕТОД ОТКРЫТИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА ■ ВИДЕ ФОРМАЛЬДИМЕДОНА [47]

Реакцию образования димедона проводят на полоске фильтровальной бумаги длиной 20 см и шириной 1 см, суженной посередине до 3—4 мм на расстоянии 1 см. На суженную часть бумажной полоски при помощи ушка платиновой проволоки наносят концентрированный спиртовый раствор димедона и затем погружают конец полоски в испытуемый водный раствор формальдегида. При всасывании раствора формальдегид задерживается на границе узкой части в виде формальдимедона. По окончании всасывания испытуемого раствора полоску погружают в воду, чтобы вытеснить остаток испытуемого раствора ■ узкой части и отмыть весь избыток димедона.

Полоску бумаги высушивают, вырезают узкую часть и подвергают образовавшийся на ней формальдимедон микросублимации при 130°. Далее формальдимедон может быть идентифицирован по форме кристаллов и температуре плавления (189°).

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Иодометрический метод. Определение по Ромийну [48]. 1 г раствора формальдегида вносят в мерную колбу емкостью 100 мл, в которую предварительно налито 2,5 мл воды и 2,5 мл 1,0 н. раствора едкого кали. Хорошо перемешивают

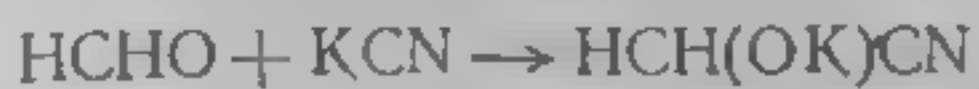
встряхиванием и дополняют раствор водой до метки. К точно измеренным 10 мл этого раствора прибавляют 50 мл 0,1 н. раствора иода и 20,0 мл 1,0 н. раствора едкого кали, оставляют на 15 мин., подкисляют 10 мл разбавленной серной кислоты и титруют избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата до желтого цвета. Затем приливают раствор крахмала и дотитровывают до конца. Гипоиодит калия, образующийся на холоду из иода и едкого кали, окисляет в щелочном растворе формальдегид в муравьиную кислоту, восстанавливаясь в иод-ион:



1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 0,001501 г формальдегида. Чтобы получить хорошие результаты, необходимо соблюдать следующие условия [49]: применяемый раствор щелочи должен быть совершенно свободен от присутствия окисляющихся веществ (спирт); избыток иода должен составлять не меньше 50%; иод и едкое кали должны смешиваться лишь после прибавления формальдегида; при подкислении следует избегать применения большого избытка кислоты. Считается также [50], что гипоиодит и формальдегид должны применяться в достаточно высоких концентрациях. Этот метод оказывает большую услугу при анализе чистых растворов формальдегида, но непригоден в присутствии уксусного альдегида и других реагирующих с иодом веществ.

Разработан специальный метод [51], позволяющий определять формальдегид, уксусный альдегид, озон, воду, перекись водорода и муравьиную кислоту при их совместном присутствии. Предложено применять вместо щелочного раствора иода щелочной раствор брома. Бром выделяют из раствора бромид-бромата точно известного содержания при помощи соляной кислоты, подщелачивают раствор, действуют в течение 30 мин. на формальдегид, затем снова подкисляют, добавляют иодида калия и титруют избыток иода тиосульфатом [52].

Метод с цианидом калия. На формальдегид действуют избытком цианида и по окончании реакции избыток цианида оттитровывают по Фольгарду [53]. Можно также раствор, содержащий избыток цианида, подкислить винной кислотой и отогнать цианистый водород, улавливая его в растворе щелочи, затем определить титрованием нитратом серебра по Либиху и Дениже [54]. В дальнейшем в аргентометрический способ были внесены новые изменения и, кроме того, было предложено определять избыток цианида иодометрически [55]. Последний прием иодометрического определения вследствие своей точности имеет особое значение при анализе малых количеств формальдегида. На формальдегид действуют цианидом калия в нейтральном или щелочном растворе, причем тотчас же образуется калиевое производное нитрила гликолевой кислоты, медленно разлагающееся под действием воды на гликолевокислый калий и аммиак:



Избыток цианида калия может быть определен иодометрически. К раствору прибавляют бром, который в кислой среде дает с цианидом калия бромциан. Избыток брома связывают, добавив фенол или сульфат гидразина [56, 57], и добавляют иодид калия, который реагирует с бромцианом, выделяя свободный иод. Последний титруют тиосульфатом.



Установка титра раствора цианида. 10—20 мл приблизительно 0,1 М раствора цианида калия приливают из бюретки в мерную

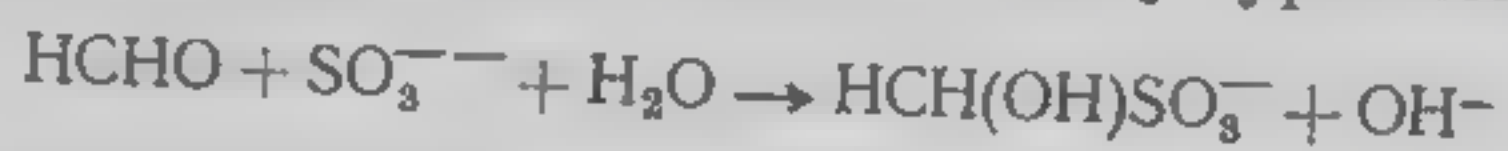
колбу с длинным горлом, сильно подкисляют концентрированной серной кислотой и при перемешивании вращением добавляют бромную воду до появления отчетливой желтой окраски. Чтобы удалить избыток брома, добавляют из бюретки 0,025 М раствор сульфата гидразина точно до обесцвечивания раствора и затем еще избыток 1—2 мл. Вносят в раствор 0,5—1 г иодида калия, растворенных в 2 мл воды, и тотчас титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

Ход определения. К 0,1 М раствору цианида калия, находящемуся в мерной колбе, приливают испытуемый раствор формальдегида и поступают далее, как это указано при установке титра. Количество формальдегида вычисляют по разности между объемами раствора тиосульфата, израсходованными в обоих случаях; 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 0,003002 г формальдегида.

Этим методом формальдегид может быть определен с достаточной точностью в присутствии 5% уксусного альдегида, 50% ацетона, этилового спирта, метилового спирта, а также в присутствии глюкозы и лактозы в количествах, не превышающих 1%. В присутствии уксусного альдегида, ацетона и метилового спирта титрование следует вести крайне медленно.

АЛКАЛИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Сульфитный метод. Этот метод основан на реакции сульфита натрия с формальдегидом, протекающей по следующему уравнению:



Щелочь, образующуюся в результате выделения ионов OH^- , можно в известных условиях оттитровать соляной кислотой и вычислить количество формальдегида.

Ход определения [58]. Около 3 г раствора формальдегида, точно взвешенного, или 10 мл раствора, приготовленного из 30 г раствора формальдегида в 100 мл воды, обрабатывают 50 мл свежеприготовленного раствора сульфита натрия (25 г кристаллического сульфита в 100 мл раствора; сульфит натрия не должен содержать бисульфита, свободной щелочи или углекислых щелочей) и прибавляют 10 капель смешанного индикатора (см. ниже). Медленно титруют 1,0 н. раствором соляной кислоты до слабой серовато-синей окраски. Чтобы внести поправку на гидролиз сульфита натрия, к 80 мл воды прибавляют 50 мл раствора сульфита натрия и 10 капель смешанного индикатора и титруют 1,0 н. соляной кислотой до того же цвета, как и цвет испытуемого раствора, являющегося свидетелем. Объем раствора соляной кислоты, найденный при титровании одного сульфита натрия, вычитают из объема, пошедшего на титрование испытуемой пробы. 1 мл 1,0 н. раствора соляной кислоты соответствует 0,03003 г формальдегида.

Смешанный индикатор. 1 часть 0,1-процентного спиртового раствора α -нафтолфталеина смешивают с 3 частями 0,1-процентного спиртового раствора фенолфталеина. В щелочных растворах этот индикатор имеет фиолетово-красный цвет, при титровании кислотами переходит в светлофиолетовый, слабый серовато-синий, слабый зеленый и наконец становится бесцветным. Лучше всего вести титрование до серовато-синего оттенка.

Кислотность самого раствора формальдегида обычно настолько мала, что ею можно пренебречь. В тех же случаях, когда кислотность высока, раствор формальдегида предварительно нейтрализуют или в отдельном опыте определяют содержание кислоты и принимают его в расчет при вычислении результатов определения формальдегида.

Разбавленные растворы формальдегида можно с успехом титровать и 0,1 н. раствором соляной кислоты.

Метод
окисляется
расходован
ляется тит

Ход
к щелочам
нейтрализ
да и титрас
10 мл раство
ным холоди
в течение 1
1,0 н. раство
раствора со

Конден
метод опре
Весовой
раствору ф
раствор дим
пения и ост
вызывают чер
при 110°. В
Объем
тем после п
твором ще
1 мл 1
0,022 г ук
двух альде

Метод,
пригоден к
ния метило
Сумму этих
пробе один
тоде опреде
Очень ч
формальдег
ботан Вексл
и уксусного
присутствии

Уксусн
образным за
ем тепла, с
быть высал
каталитичес
ных количес
С аммиаком

Метод, основанный на окислении перекисью водорода [59]. Формальдегид окисляется перекисью водорода в щелочном растворе; количество щелочи, израсходованной на нейтрализацию полученной муравьиной кислоты, определяется титрованием:



Ход определения. В коническую колбу из стойкого по отношению к щелочам стекла вливают 50 мл 1,0 н. раствора едкого натра и 50 мл точно нейтрализованного по фенолфталеину 3-процентного раствора перекиси водорода и тотчас же нейтральный раствор формальдегида (около 3 г формалина или 10 мл раствора 30 г формалина в 100 мл). Колбу закрывают пробкой с воздушным холодильником, снабженным трубкой с натронной известью, и нагревают в течение 15 мин. на водяной бане. По охлаждении титруют остаток щелочи 1,0 н. раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина. 1 мл 0,1 н. раствора соответствует 0,3003 г CH_2O .

РЕАКЦИЯ КОНДЕНСАЦИИ С ДИМЕДОНОМ

Конденсация с димедоном применяется и как весовой и как объемный метод определения формальдегида (и уксусного альдегида) [60].

Весовой метод. К нейтральному соответственно разбавленному холодному раствору формальдегида прибавляют прозрачный водный 5—10-процентный раствор димедона с избытком, нагревают в течение 10 мин. (не дольше!) до кипения и оставляют стоять на 1 час. По охлаждении формальдимедон отфильтровывают через стеклянный тигель, промывают холодной водой и высушивают при 110°. Вес осадка, умноженный на 0,10274, равняется весу формальдегида.

Объемный метод. Продукт конденсации осаждают, как указано выше, затем после промывания растворяют в спирте и титруют этот раствор 1,0 н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина.

1 мл 1,0 н. раствора димедона соответствует 0,015 г формальдегида или 0,022 г уксусного альдегида. Описание приближенного определения этих двух альдегидов при совместном присутствии см. [61].

ОСОБЫЕ МЕТОДЫ

Метод, основанный на окислении перманганатом в щелочном растворе, пригоден как для определения одного формальдегида, так и для определения метилового спирта и формальдегида при совместном присутствии [62]. Сумму этих соединений определяют титрованием перманганатом и во второй пробе один только формальдегид иодометрическим методом. Об объемном методе определения формальдегида в присутствии уксусного альдегида см. [63].

Очень чувствительный и точный спектрофотометрический метод определения формальдегида, основанный на реакции с фуксинсернистой кислотой, разработан Векслер [64]. Об определении формальдегида в присутствии ацетона и уксусного альдегида, а также формальдегида и ацетона при совместном присутствии см. [65].

УКСУСНЫЙ АЛЬДЕГИД $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

CH_3CHO М. в. 44,05

Уксусный альдегид представляет собой бесцветную жидкость с резким своеобразным запахом; т. пл. —120°; т. кип. 20,5°; растворяется в воде с выделением тепла, смешивается с ней во всех отношениях; из водных растворов может быть высален хлоридом кальция. В чистом виде хорошо сохраняется, но под каталитическим влиянием некоторых веществ, присутствующих даже в ничтожных количествах, легко полимеризуется в метальдегид и паральдегид $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$. С аммиаком дает альдегидаммиак.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Уксусный альдегид дает с нитропруссидом натрия и пиперидином синюю окраску [66]. С нитропруссидом натрия и раствором едкого натра появляется красная окраска, переходящая через 3 мин. в оранжевую и через 20 мин. в грязнофиолетовую; после прибавления уксусной кислоты окраска превращается в оранжевую [67] (см. стр. 172).

В пробирку, где находится вещество, испытываемое на присутствие уксусного альдегида, подвешивают полоску фильтровальной бумаги, пропитанную свежеприготовленным 0,5-процентным раствором нитропрussa натрия и пиперидином и осторожно подогревают. В присутствии уксусного альдегида бумажка окрашивается в синий цвет.

О других цветных реакциях см. на стр. 170; о реакции с *п*-нитрофенилгидразином и 2,4-динитрофенилгидразином см. на стр. 174.

Для открытия свободного уксусного альдегида в паральдегиде используется образование коричневой окраски при нагревании с раствором едкого кали, свойственное только свободному уксусному альдегиду, но не чистому паральдегиду (образование альдегидной смолы) [68] (см. Паральдегид).

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Желтая окраска, появляющаяся при действии солянокислого бензидина, использована для количественного колориметрического определения уксусного альдегида. Раствор солянокислого бензидина должен быть тщательно обесцвечен углем; в качестве эталонов служат растворы уксусного альдегида известной концентрации [69]. Количество свободного уксусного альдегида, присутствующего в паральдегиде, определяют сульфитным методом [70]. Необходимо предварительно точно нейтрализовать паральдегид по фенолфталеину.

К нейтрализованному раствору прибавляют раствор сульфита натрия и титруют выделяющуюся щелочь 1,0 н. раствором кислоты в присутствии тимолфталеина, как это указано на стр. 184. Весовые и объемные методы определения уксусного альдегида см. на стр. 185.

ПАРАЛЬДЕГИД $C_6H_{12}O_3$

$(CH_3CHO)_3$ М. в. 132,16

Паральдегид, тример уксусного альдегида, представляет собой бесцветную прозрачную жидкость, имеющую нейтральную или, самое большое, слабокислую реакцию; обладает своеобразным эфирным, нерезким запахом и жгучим холодящим вкусом; т. пл. 12° ; т. кип. 124° ; $d_{20}^{20}=0,9943$; $n_D^{20}=1,4198$.

Паральдегид дает при 20° прозрачный раствор с 20 частями воды, этот раствор мутнеет при нагревании, так как паральдегид растворим в горячей воде труднее, нежели в холодной. Со спиртом и эфиром паральдегид смешивается во всех отношениях.

Примесь свободного уксусного альдегида в паральдегиде доказывается по появлению коричневой окраски при действии едкого кали; 6 мл паральдегида смешивают с 2 мл раствора едкого кали и 2 мл воды и оставляют стоять на один час при комнатной температуре (см. выше).

ХЛОРАЛЬ C_2HCl_3

CCl_3CHO М. в. 147,40

Хлораль представляет собой бесцветную жидкость со сладким острым вкусом; т. пл. $-57,5^\circ$; т. кип. 98° ; $d_{20}^{20}=1,512$; $n_D^{20}=1,4557$. Хлораль дает соединение с водой—хлоральгидрат, со спиртом—хлоральалкоголят. Хлораль весьма

устойчив по отношению к воде и разбавленным кислотам, дымящая азотная кислота окисляет его до трихлоруксусной кислоты. Под влиянием небольших количеств серной кислоты полимеризуется в метаклораль $(CCl_3CHO)_x$. Концентрированные водные растворы щелочей уже на холоду расщепляют хлораль с образованием хлороформа и щелочной соли муравьиной кислоты.

При нагревании с окисью магния также образуются хлороформ и формиат, но наряду с другими продуктами разложения.

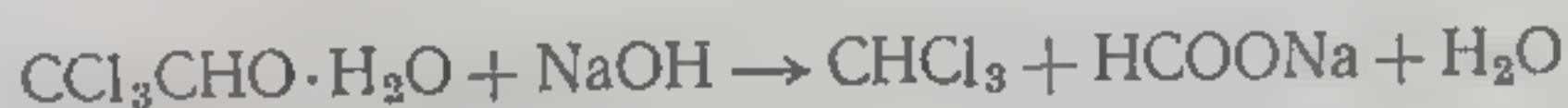
Хлоральгидрат $CCl_3CHO \cdot H_2O$ кристаллизуется в моноклинных призмах; т. пл. 53° ; т. кип. $97,5^\circ$; хлоральгидрат хорошо растворим в воде и спирте, по отношению к химическим воздействиям ведет себя подобно хлоралю.

Хлоральалкоголят $CCl_3CH(OH)(OC_2H_5)$, иглы; т. пл. 65° ; т. кип. 115° ; в воде несколько менее растворим, чем хлоральгидрат; в уксуснокислом растворе диссоциирует на хлораль и спирт; при действии ацетата натрия в абсолютном спирте распадается на хлороформ и муравьиную кислоту.

Чтобы открыть хлораль, присутствующий обычно в смеси с хлороформом, его восстанавливают цинковой пылью в разбавленной серной кислоте до уксусного альдегида и последний доказывают реакцией образования синей окраски с нитропруссидом натрия и пиперидином (см. 186). Хлороформ, бромформ и трихлоруксусная кислота не мешают этой реакции [71]. Около 0,1 г хлоральгидрата растворяют в 25 мл воды, обрабатывают 10 мл разбавленной серной кислоты и 0,5 г цинковой пыли. Колбу закрывают комочком ваты и оставляют смесь стоять на холоду до прекращения выделения водорода. В колбу подвешивают полоску фильтровальной бумаги, пропитанную свежеприготовленным раствором нитропрussa натрия и пиперидином, и осторожно подогревают, следя, чтобы капли жидкости не попали на фильтровальную бумагу. Последняя окрашивается парами уксусного альдегида в синий цвет. Чувствительность реакции 1 : 20 000.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРАЛЬГИДРАТА

Ацидиметрический метод. Хлоральгидрат при действии щелочи в водных растворах расщепляется с образованием хлороформа и муравьиной кислоты. Содержание хлоральгидрата вычисляется по количеству щелочи, израсходованному на нейтрализацию муравьиной кислоты. Реакция протекает по уравнению



Точное соблюдение требуемых условий совершенно устраняет опасность дальнейшего расщепления образовавшегося хлороформа.

К 25 мл приблизительно 0,1 М раствора хлоральгидрата приливают 30 мл 0,1 н. раствора едкого натра и оставляют стоять в закрытой колбе в течение 15 мин., а затем избыток щелочи титруют 0,1 н. раствором кислоты в присутствии фенолфталеина. 1 мл 0,1 н. раствора едкого натра соответствует 0,01655 г хлоральгидрата [72].

Иодометрическое определение [73]. Хлоральгидрат реагирует с иодом в щелочной среде согласно следующему уравнению:



К 25 мл 0,1 н. раствора иода приливают 10 мл раствора хлоральгидрата (1 : 100) и добавляют раствор щелочи до тех пор, пока раствор не станет светло-коричневым. Смесь оставляют стоять в течение 5—10 мин., подкисляют соляной кислотой и титруют избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата. Самое важное при этом определении—это порядок прибавления реактивов: сначала к раствору хлоральгидрата приливают раствор иода, а затем лишь раствор едкого натра. Одной молекуле хлоральгидрата соответствуют два атома иода; 1 мл 0,1 н. раствора иода = 0,008275 г хлоралья.

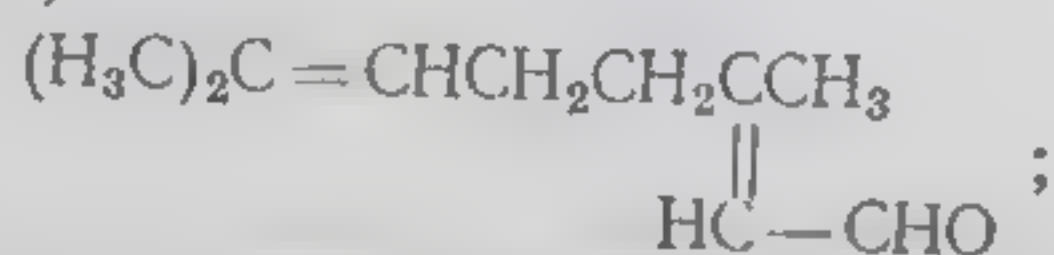
ЦИТРАЛЬ $C_{10}H_{16}O$

М. в. 152,22

Цитраль природного происхождения представляет собой смесь двух стереоизомеров, причем каждый из них в свою очередь является смесью двух форм—терпиноленной и лимоненной; приведенные ниже формулы двух стереоизомерных цитралей даны в терпиноленной форме, обычно преобладающей в цитрале.

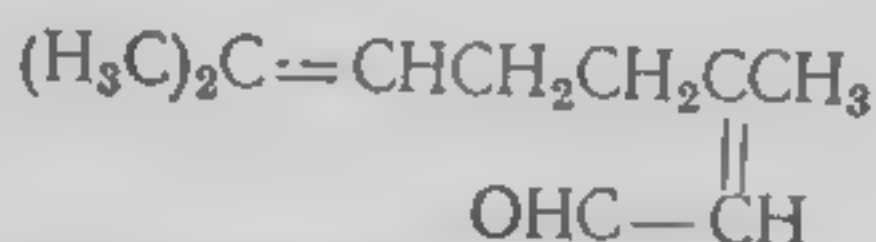
Из двух стереоизомерных форм в природном цитрале в большем количестве, как правило, присутствует форма *a*.

Цитраль *a* (гераниаль)



Т. кип. при 20 мм 118—119°; $d^{20}_D=0,8898$; $n^{20}_D=1,4891$.

Цитраль *b* (нераль)



Т. кип. при 20 мм 117—118°; $d^{20}_D=0,8888$; $n^{20}_D=1,4900$.

Цитраль природного происхождения представляет собой подвижную, слегка желтоватую жидкость, оптически недеятельную, с сильным лимонным запахом; т. кип. 228—229° при 760 мм (с некоторым разложением), 112° при 15 мм; $d^{15}_D=0,8972$; $n^{20}_D=1,4861$; нерастворим в воде, смешивается со спиртом.

Оксим и фенилгидразон цитраля жидкие; дает два семикарбазона, имеющие т. пл. 164° и 171°, и один тиосемикарбазон, т. пл. 107—108°; с цианистым водородом цитраль дает цитрилиденциануксусную кислоту, т. пл. 122°; с пировиноградной кислотой и β-нафтиламином—цитрил-β-нафтоцинхолиновую кислоту, т. пл. 200°. Цитраль с бензидином образует в уксуснокислом растворе соединение, интенсивно окрашенное в желтый цвет (см. стр. 171). С м-фенилендиамином в спиртовом растворе появляется желтая окраска (см. стр. 171).

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для количественного определения цитраля предложено много методов. Сравнительное изучение [74] методов оксимирования по Вальтеру и Беннету [75], сульфитного метода по Тиману, осаждения в виде фенилгидразона по Ардага и Вильямсу, а также метода фармакопеи США показало, что наилучшие результаты дает последний метод. Цитраль обрабатывают 10-процентным спиртовым раствором солянокислого фенилгидразина и оставляют смесь при комнатной температуре на 30 мин., причем раствор на воздухе несколько темнеет. Масляный слой отделяют от спиртового, промывают водой и соединяют промывные воды со спиртовым слоем. В этой смеси раствором соды титруют соляную кислоту, выделяющуюся в свободном виде при образовании фенилгидразона. Результаты колеблются от 98,2 до 101% от теоретического количества.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИТРАЛЯ В ЛИМОННОМ МАСЛЕ

Метод оксимирования [75]. Необходимые растворы. 1) 0,5 н. раствор солянокислого гидроксиламина; 3,475 г чистого препарата растворяют в 95 мл 60-процентного по объему спирта и нейтрализуют спиртовым 0,5 н. раствором едкого кали в присутствии 10 капель метилового оранжевого (до желтого цвета); 2) 0,5 н. раствор едкого кали в 60-процентном по объему спирте, титр которого устанавливается по 0,5 н. соляной кислоте в присутствии метилового оранжевого; 3) раствор метилового оранжевого; 0,2 г чистого метилового оранжевого растворяют в 100 мл 60-процентного по объему спирта.

Около 10 г лимонного масла, точно взвешенного, помещают в пробирку длиной 15 см и шириной 2,5 см, добавляют 7,0 мл 0,5 н. раствора гидроксил-

амина и одн
встряхивани
желтая окра
ция должна

1,008—попр
титрования
0,076—факто
Количес
всегда долж
шего на тит
Колорим

цитраля ос
щейся при
кислого м-ф
лической щ
спирта, сме
просветляют
колбочке ем
до 50 мл 94-
те, готовят з
цитраля. 4
а 5 мл испы
одновременн
м-фениленд
растворов с
монном мас
годен, так к
или зеленое

Бензойн
ляющая жи
 $d^{20}_D=1,0498$;
стях воды; с
шениях; на
Семикар
т. пл. 93°;
(C_6H_5CH)₃N₂

К одной
кислоты, вс
прибавляют
синий осад
Открыт
гидразона, н

амин и одну каплю раствора метилового оранжевого. Хорошо перемешивают встряхиванием и титруют спиртовым раствором едкого кали до тех пор, пока желтая окраска нижнего слоя не будет сохраняться в течение 2 мин. Вся реакция должна закончиться за 15 мин.

$$\% \text{ цитраля} = \frac{\text{мл } 0,5 \text{ н. КОН} \cdot 1,008 \cdot 0,0076 \cdot 100}{\text{Навеска}},$$

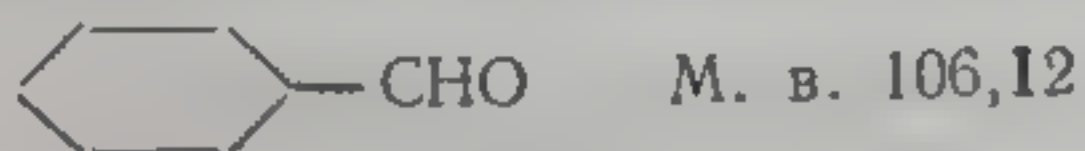
1,008—поправочный фактор, который приходится вводить потому, что рН конца титрования не соответствует рН нейтрального раствора гидроксиламина; 0,076—фактор цитраля.

Количество добавленного 0,5 н. раствора солянокислого гидроксиламина всегда должно на 1—2 мл превышать количество 0,5 н. раствора щелочи, пошедшего на титрование.

Колориметрический метод [76]. Колориметрический метод определения цитраля основан на изменении интенсивности желтой окраски, появляющейся при действии на цитраль разбавленного спиртового раствора солянокислого *m*-фенилендиамина. 1 г солянокислого *m*-фенилендиамина и 1 г кристаллической щавелевой кислоты растворяют отдельно, в 45 мл 80-процентного спирта, смешивают оба раствора и дополняют спиртом до 100 мл. Этот раствор просветляют, добавив 2—3 г фуллеровой земли, и затем фильтруют. В мерной колбочке емкостью 50 мл взвешивают около 0,5 г лимонного масла и доливают до 50 мл 94-процентным спиртом. Одновременно, также в 94-процентном спирте, готовят эталонный раствор чистейшего цитраля, содержащий в 1 мл 0,001 г цитраля. 4 мл эталонного раствора вливают в мерную колбу емкостью 100 мл, а 5 мл испытуемого раствора в мерную колбу емкостью 50 мл, по возможности одновременно прибавляют в обе колбы по 20 мл раствора солянокислого *m*-фенилендиамина и доливают 94-процентным спиртом до метки. Окраску обоих растворов сравнивают в колориметре и высчитывают содержание цитраля в лимонном масле. Для масел, изменившихся вследствие окисления, метод непригоден, так как реактив дает в зависимости от степени окисления желто-зеленую или зеленовато-синюю окраску [77].

АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ

БЕНЗОЙНЫЙ АЛЬДЕГИД C_7H_6O



Бензойный альдегид—бесцветная или слегка желтоватая сильно преломляющая жидкость с запахом горьких миндалей; т. пл. -26° ; т. кип. 178° ; $d^{20}_4=1,0498$; $n^{20}_D=1,5464$; 1 часть бензойного альдегида растворяется в 300 частях воды; со спиртом и эфиром бензойный альдегид смешивается во всех отношениях; на воздухе окисляется в бензойную кислоту.

Семикарбазон, т. пл. 214° ; фенилгидразон, т. пл. 156° ; бензальазин, т. пл. 93° ; бензальанилин $C_6H_5CH=NC_6H_5$, т. пл. 45° ; гидробензамид $(C_6H_5CH)_3N_2$, т. пл. 110° .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

К одной капле бензойного альдегида прибавляют 1—2 мл дымящей азотной кислоты, встряхивают в течение 1—2 мин., разбавляют равным объемом воды, прибавляют 1 мл ацетона и подщелачивают раствором едкого натра; появляется синий осадок индиго, извлекаемый хлороформом.

Открытие и определение бензойного альдегида в виде 2,4-динитрофенилгидразона, например в эфирных маслах, см. на стр. 176 и 178.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Определение в виде бензойной кислоты. Окисление бензойного альдегида бихроматом калия в бензойную кислоту может быть применено лишь для анализа очень чистых растворов. При отсутствии других летучих составных частей, могущих окислиться при действии бихромата калия, можно предварительно отделить бензойный альдегид перегонкой с водяным паром.

Определение в виде фенилгидразона. Испытуемый раствор смешивают с равным объемом раствора, приготовленного из 1,0 г свежеперегнанного фенилгидразина и 0,5 мл уксусной кислоты в 100 мл воды и нагревают в течение 30 мин. на кипящей бане. Затем оставляют на 12 час., отфильтровывают выделившийся гидразон через стеклянный тигель, промывают 20 мл холодной воды и высушивают в вакууме над серной кислотой. Вес бензойного альдегида равняется весу осадка, умноженному на 0,5408 [78]. Количество бензойного альдегида не должно быть слишком большим; самое удобное, если анализируемый раствор содержит около 0,1—0,3 г бензойного альдегида.

Предложено несколько различных методов открытия следов хлора в синтетическом бензойном альдегиде. Наиболее точным методом, безусловно, следует считать разложение бензойного альдегида в запаянной трубке под действием азотной кислоты в присутствии нитрата серебра, подобно тому как это делается при определении хлора в органических веществах по Кариусу.

Однако в литературе описано много методов, рассчитанных на то, чтобы обойти нагревание в запаянных трубках, связанных с применением специальных приборов [79]. Как метод определения хлора в бензойном альдегиде рекомендуется и кипячение с металлическим натрием*.

o-Нитробензойный альдегид $O_2NC_6H_4CHO$, желтые иглы; т. пл. 43°; т. кип. 153° при 23 мм. Почти нерастворим в воде, легко растворим в спирте и эфире, растворяется в растворах щелочей (так же как и *p*-нитробензальдегид). Фенилгидразон, т. пл. 154°.

Открытие в виде индиго. Около 1,0 г *o*-нитробензойного альдегида растворяют в 3 мл ацетона, добавляют равный объем воды и по каплям 1,0 н. раствор едкого натра до получения совершенно прозрачного раствора. При нагревании раствор окрашивается в темнокоричневый цвет и немедленно начинают выпадать кристаллические хлопья индиго.

ЗАМЕЩЕННЫЕ БЕНЗОЙНЫЕ АЛЬДЕГИДЫ

o-Хлорбензойный альдегид; т. пл. —4°; т. кип. 213°; оксим, т. пл. 75°.

м-Хлорбензойный альдегид; т. пл. 17°; т. кип. 213°; оксимы, т. пл. 70° и 115°.

p-Хлорбензойный альдегид; т. пл. 49°, т. кип. 213°; оксим, т. пл. 110°.

o-Нитробензойный альдегид, см. выше.

м-Нитробензойный альдегид, т. пл. 58°; семикарбазон, т. пл. 246°; гидразон, т. пл. 107°.

п-Нитробензойный альдегид, т. пл. 107°; семикарбазон, т. пл. 211°; гидразон, т. пл. 134°.

o-Аминобензойный альдегид, т. пл. 39°; оксим, т. пл. 135°.

м-Аминобензойный альдегид; оксим, т. пл. 88°.

п-Аминобензойный альдегид, т. пл. 70°; оксим, т. пл. 124°.

п-Диметиламинобензойный альдегид, т. пл. 73°.

* Разложение хлорсодержащих веществ действием металлического натрия в спиртовом растворе впервые предложено А. В. Степановым [ЖРФХО, 37, 12 (1905)]. — Прим. ред.

Анисовый ал-
ник запахом; т.
дегид растворим
наряду с криста
п-Бромфени
две модификаци
при 132°; семик
ангидрид аниза
см. на стр. 171.

Салициловы
т. кип. 197°; d^{15}_4
в воде и в обыч
Метилловый
37°; т. кип. 253°
172°; оксим, т.

Реакция с
растворенная в
но-фиолетовую
Реакция с
растворяют в 5
концентрирован
ся яркокрасное
окрашивается

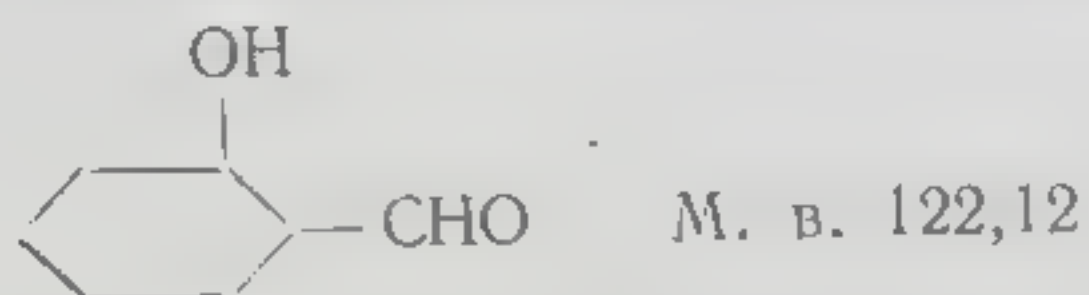
Открытие
нейтрализуют
для получения
ванной пробко
по фенолфтале
45—50°. Когда
сляют, перели
твора салицил
раза, каждый
трализуют, до
растворенного
сульфата меди
соль салицила

Ванилин
матических

АНИСОВЫЙ АЛЬДЕГИД $C_8H_8O_2$ 

Анисовый альдегид — жидкость с нежным, напоминающим цветущий боярышник запахом; т. пл. 0° ; т. кип. 247° ; $d^{13}_4 = 1,1301$; $n^{20}_D = 1,571$. Анисовый альдегид растворим в едких щелочах. Дает с бензидином в уксуснокислом растворе наряду с кристаллическим осадком оранжево-желтую окраску (см. стр. 171).

p-Бромфенилгидразон, белые листочки, т. пл. 150° ; анисовый альдегид дает две модификации оксима, одна из модификаций плавится при 63° , другая — при 132° ; семикарбазон, т. пл. $203-204^\circ$; анизальдимедон, т. пл. $144-145^\circ$; ангидрид анизальдимедона, т. пл. 243° . О реакции с сульфаниловой кислотой см. на стр. 171.

САЛИЦИЛОВЫЙ АЛЬДЕГИД $C_7H_6O_2$ 

Салициловый альдегид — жидкость с характерным запахом; т. пл. $1,6^\circ$; т. кип. 197° ; $d^{15}_4 = 1,1698$; летуч с водяным паром, довольно легко растворим в воде и в обычных органических растворителях, растворяется в щелочах.

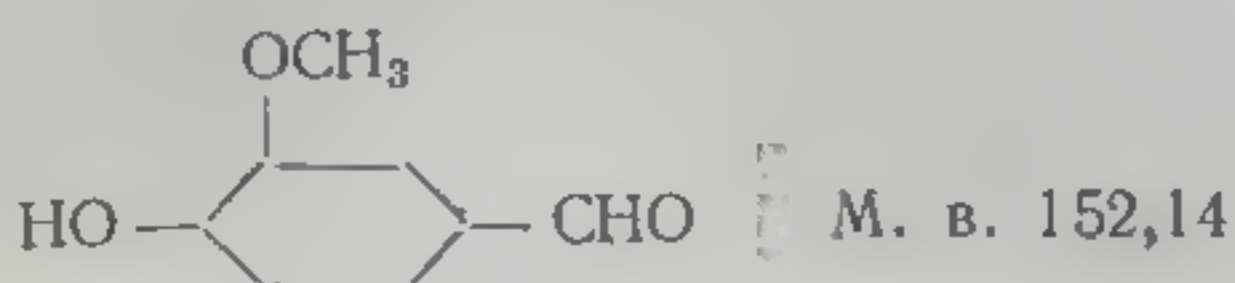
Метилловый эфир; т. пл. 35° ; т. кип. 238° ; ацетильное производное, т. пл. 37° ; т. кип. 253° ; фенилгидразон, т. пл. 96° ; *p*-бромфенилгидразон, т. пл. $171-172^\circ$; оксим, т. пл. 57° .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Реакция с хлоридом железа (III). 1 капля салицилового альдегида, растворенная в 5 мл спирта, дает с каплей раствора хлорида железа (III) красно-фиолетовую окраску.

Реакция с ацетоном и серной кислотой. 1 каплю салицилового альдегида растворяют в 5 мл спирта, добавляют 5 капель ацетона и подслаивают смесь концентрированной серной кислотой. На месте соприкосновения слоев появляется яркочерное кольцо, а через некоторое время и весь спиртовой раствор окрашивается в светлокрасный цвет.

Открытие в виде салицилальдоксима [80]. Раствор салицилового альдегида нейтрализуют раствором щелочи; в случае необходимости прибавляют спирт для получения прозрачного раствора и обрабатывают в склянке с пришлифованной пробкой раствором солянокислого гидроксиламина, нейтрализованного по фенолфталеину до розовой окраски, и нагревают в течение 30—40 мин. при $45-50^\circ$. Когда первоначально желтый раствор обесцветится, охлаждают, подкисляют, перелив в делительную воронку, и извлекают эфиром. Из эфирного раствора салицилальдоксим переводят в водный раствор, встряхивая три-четыре раза, каждый раз с 5 мл 1,0 н. раствора едкого натра. Щелочные вытяжки нейтрализуют, добавляют 0,3 г нейтрального по фенолфталеину ацетата натрия, растворенного в небольшом количестве воды, и 3 мл 3-процентного раствора сульфата меди. В виде светлозеленого осадка выпадает комплексная медная соль салицилальдоксима $[C_6H_4(OH)CH=NO]_2Cu$.

ВАНИЛИН $C_8H_8O_3$ 

Ванилин из воды и лигроина кристаллизуется в виде моноклинных призматических игл. Ванилин плохо растворим в воде, легко — в спирте, эфире,

хлороформе, сероуглероде и уксусной кислоте, плохо растворим в бензоле, красно—в кипящем лигроине и почти нерастворим в холодном. Сублимируется без разложения, кипит в токе углекислоты без разложения при 285° , т. пл. $81-82^{\circ}$.

Оксим ванилина $C_7H_7O_2CH=NOH$, т. пл. 117° . Ванилальдимедон $C_{24}H_{30}O_6$, бесцветные таблички, т. пл. 196° ; дает с хлоридом железа (III) в спиртовом растворе желто-коричневую окраску.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Реакция с хлоридом железа [81]. Водный раствор ванилина дает с хлоридом железа (III) синюю окраску, сохраняющуюся при нагревании до 60° . После охлаждения выпадает белый осадок дегидрованилина, т. пл. $302-305^{\circ}$.

Реакция с уксусной и серной кислотами [81]. 0,1 г ванилина с 1 мл уксусной кислоты и небольшим количеством серной кислоты дает зеленовато-синюю окраску.

Реакция со спиртом и серной кислотой [81]. Ванилин дает с серной кислотой в спиртовом растворе зеленую окраску, переходящую при нагревании в винно-красную или фиолетовую.

Реакция с фенолом и серной кислотой [82]. Ванилин дает со смесью 5 мл фенола и 3 мл концентрированной серной кислоты на холоду желтый раствор, изменяющийся затем в красный; при $160-170^{\circ}$ раствор вначале имеет кроваво-красный цвет, переходящий позднее в черный. При разбавлении водой и после прибавления щелочи появляется глубокая темнокрасная окраска.

Реакция с бромом и сульфатом железа (II) [83]. Раствор ванилина обрабатывают таким количеством брома, чтобы чувствовался его запах, затем прибавляют свежеприготовленный раствор сульфата железа (II); появляется синезеленая окраска.

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Ванилин дает более или менее характерные окраски с большим числом органических соединений. Имеется исчерпывающий критический обзор этих реакций [84] (см. также стр. 139).

Изложенный там способ открытия аминов может иметь и обратное применение как метод открытия ванилина. Вообще все первичные и вторичные амины, как, например, *м*- и *п*-толуидин, β -нафтиламин, метаниловая кислота, дают с ванилином желтую окраску [85]; в некоторых случаях наблюдается образование кристаллических осадков, например при действии β -нафтилгидразина [86], *п*-толилгидразина и ксиллилгидразинов [87].

Фенолы в присутствии ванилина дают красную, фиолетовую или синюю окраску. Подобным образом ведут себя и другие соединения—органические кислоты, оксикислоты, альдегиды и кетоны, дающие цветные реакции с ванилином. Чувствительность всех этих реакций исключительно велика; например, при помощи солянокислого *п*-фенилендиамина удается обнаружить 1 γ ванилина, дающего хотя и слабую, но совершенно отчетливую желтую окраску.

При исследовании материалов, содержащих ванилин, последний извлекают эфиром и испытанию подвергают остаток после испарения эфира.

Реакция с перекисью водорода и соляной кислотой. Незначительное количество ванилина растворяют в нескольких каплях спирта, прибавляют капельку разбавленного раствора перекиси водорода и капельку 25-процентной соляной кислоты и выпаривают. Выделяются темнофиолетовые или темносиние, тонкие, как волос, иглы, собранные в красивые разветвленные пучки. Чувствительность реакции 20 γ [88].

Реакция с нитратом ртути (II). При нагревании ванилина с раствором нитрата ртути (II), приготовленным растворением металлической ртути в двойном

по весу количеству воды, увеличивается с пов.

Реакция ванилина в присутствии сахара, которую дают глюкозы или сахарозы, охлаждаются, дают пиперонал—ф.

Реакция с барбитуровым ванилальбарбитуром в красный цвет и в 0,075 г ванилина нагревают в течение окраска, которая пиперонал этой растворяют или осад.

Ванилин при д. крохимической хар. ским свойствам к за, и кристаллам этим реактивом, лалем [92]. Хар. с 0,25—0,5 н. раст. испарения спирта. О дальнейших

Осаждение *м*-ванилина при помощи (например вытяжки) отгоняют почти до 40 мл воды, фильтруют, высушивают 30 мин. на 0,2 г *м*-нитробенза на водяной бане, вывают осадок, осадок высушивают шкафу и взвешивают на 0,4829.

Для количественного применения образующийся в случае *п*-бромнилгидразона. Рефрактометрическое определение [96], так и 13 К. Бауер

по весу количеству азотной кислоты (уд. вес. 1,42) и разбавленным 25-кратным количеством воды, появляется фиолетовая окраска, интенсивность которой увеличивается с повышением содержания ванилина [89].

Реакция ванилальдимедона с хлоридом железа (III). Для открытия ванилина в присутствии сахарозы и глюкозы особенно рекомендуется пользоваться реакцией, которую дает с хлоридом железа (III) продукт конденсации ванилина и димедона [90]. Раствор ванилина, например в 1-процентном водном растворе глюкозы или сахарозы, нагревают до кипения с водноспиртовым раствором димедона, охлаждают и прибавляют раствор хлорида железа (III). Ванилин и пиперонал дают желто-коричневую окраску, один сахар—только желтую, а один димедон—фиолетовую окраску.

Реакция с барбитуровой кислотой. Ванилин дает с барбитуровой кислотой ванилальбарбитуровую кислоту, растворы которой окрашены ■ щелочах в красный цвет ■ в кислотах—в светложелтый [91].

0,075 г ванилина и 0,065 г барбитуровой кислоты растворяют в 5 мл спирта, нагревают ■ течение нескольких минут и затем охлаждают. Появляется желтая окраска, которая от добавления щелочи превращается ■ розовато-красную. Пиперонал этой реакции не дает. Другие альдегиды дают почти бесцветные растворы или осадки.

МИКРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Ванилин при действии хлорида золота дает кристаллы, пригодные для микрохимической характеристики. Эти кристаллы близки по кристаллографическим свойствам к кристаллам, образующимся при действии хлорида железа, и кристаллам дегидрованилина, получающимся при окислении ванилина этим реактивом, но совершенно отличны от кристаллов, образуемых ванилалем [92]. Характерны также и кристаллы, которые дает ванилин с 0,25—0,5 н. раствором едкого кали—сростки длинных игл, остающиеся после испарения спирта [93].

О дальнейших реакциях см. Ванилаль (стр. 194).

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Осаждение м-нитробензгидразидом [94]. Этот метод основан на осаждении ванилина при помощи м-нитробензгидразида. 50 мл водного раствора ванилина (например вытяжки из 2,5 г ванили) извлекают два раза эфиром по 50 мл. Эфир отгоняют почти до конца и остатку дают свободно испариться. Ванилин растворяют в 40 мл воды, имеющей температуру 60°, раствор фильтруют через маленький фильтр, который затем промывают теплой водой. Фильтрат нагревают в течение 30 мин. на водяной бане при 60° и осаждают ванилин, добавляя раствор 0,2 г м-нитробензгидразида в 10 мл воды. Подогревают в течение еще 30 мин. на водяной бане, оставляют на 24 часа при комнатной температуре и отфильтровывают осадок через стеклянный или асбестовый фильтр. Хорошо промытый осадок высушивают ■ течение 3 час. в обогреваемом паром сушильном шкафу и взвешивают. Вес ванилина равняется весу осадка, умноженному на 0,4829.

Для количественного осаждения ванилина вместо м-нитробензгидразида можно применять п-бромфенилгидразин ■ п-нитрофенилгидразин [95].

Образующиеся гидразоны собирают на стеклянном фильтре, высушивают и взвешивают. Чтобы вычислить количество ванилина, вес осадка умножают в случае п-бромфенилгидразона на 0,4739, а в случае п-нитрофенилгидразона на 0,5353. С той же целью используется осаждение ■ виде 2,4-динитрофенилгидразона.

Рефрактометрическое определение ванилина в ванильном сахаре. Рефрактометрическое определение ванилина может производиться как в эфирном растворе [96], так и ■ растворах ацетона, метилового спирта или хлороформа.

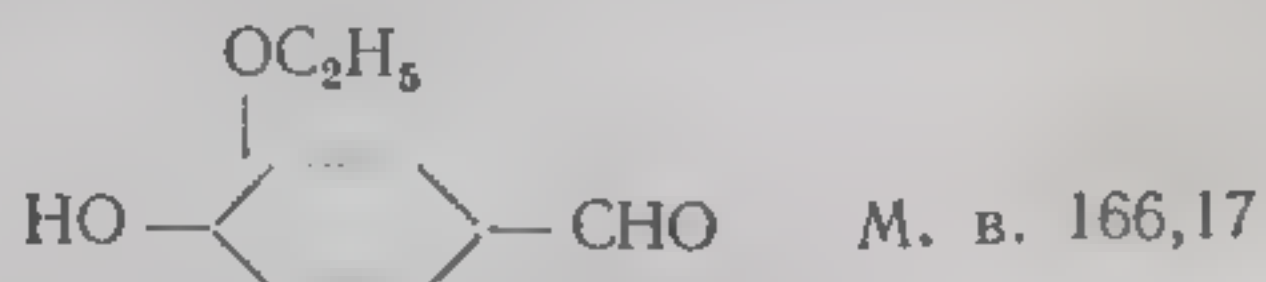
В капельную воронку емкостью 100 мл вносят 5,0 г ванильного сахара, приливают 20 мл безводного ацетона [97] и встряхивают в течение минуты. После осаждения быстро отфильтровывают две трети раствора через складчатый фильтр в снабженный крышкой стаканчик рефрактометра погружения, устанавливают температуру 17,5° и через 2—3 мин. делают отсчет. Предварительно точно таким же образом устанавливают показатель преломления растворителя и вычисляют его увеличение, обусловленное присутствием ванилина. Пользуясь табл. 20, можно найти процентное содержание ванилина в ацетоне.

Таблица 20

Определение процентного содержания ванилина в растворе ацетона
по разности показаний шкалы рефрактометра

Разность показаний шкалы рефрактометра	Содержание ванилина в ацетоне, %	Разность показаний шкалы рефрактометра	Содержание ванилина в ацетоне, %	Разность показаний шкалы рефрактометра	Содержание ванилина в ацетоне, %
0,1	0,016	2,1	0,328	4,1	0,640
0,2	0,031	2,2	0,343	4,2	0,656
0,3	0,047	2,3	0,359	4,3	0,672
0,4	0,062	2,4	0,375	4,4	0,687
0,5	0,078	2,5	0,390	4,5	0,703
0,6	0,094	2,6	0,406	4,6	0,718
0,7	0,109	2,7	0,422	4,7	0,734
0,8	0,125	2,8	0,437	4,8	0,750
0,9	0,140	2,9	0,453	4,9	0,765
1,0	0,156	3,0	0,468	5,0	0,781
1,1	0,172	3,1	0,484	5,1	0,797
1,2	0,182	3,2	0,500	5,2	0,812
1,3	0,203	3,3	0,516	5,3	0,828
1,4	0,218	3,4	0,531	5,4	0,843
1,5	0,234	3,5	0,547	5,5	0,859
1,6	0,250	3,6	0,562	5,6	0,875
1,7	0,265	3,7	0,578	5,7	0,890
1,8	0,281	3,8	0,594	5,8	0,906
1,9	0,297	3,9	0,609	5,9	0,922
2,0	0,312	4,0	0,625	6,0	0,937

ЭТИЛВАНИЛИН, ВАНИЛАЛЬ, БУРБОНАЛЬ $C_9H_{10}O_3$



Ванилаль представляет собой чешуйчатые кристаллы с ванильным запахом, т. пл. 77°, плохо растворим в воде, довольно хорошо — в спирте и эфире.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ [98]

Ванилаль в основном дает те же реакции, как и ванилин.

Реакция с хлорным железом (III). Ванилаль дает с раствором хлорного железа (III) синюю окраску. При нагревании до 60° окраска через 2 мин. изменяется в желтую.

Реакция с гидразинсульфатом и соляной кислотой. С гидразинсульфатом и соляной кислотой ванилаль образует постепенно выпадающий желтый

кристаллический
жить, что этот ос
лов частью пря
собранными в ро
цевой лампы. В
из тонких, как

Реакция с п
нилала постепен
док, состоящий
гнутых в виде
спирально свер
зубчатых игл

Реакция с н
0,1-процентного
центного раство
азотной кислот
выпадает белый
в ванильном сах
указано выше, с
азотной кислот
де фенилгидраз
следнего [99]. С
ным, но на дне
цвет. Это явле
становится сно
столько, что о

Для колич
бензгидразидо
ности определе
изводить, как
присутствие ка
показания шка
Ванилаль
творами щело

Пиперона
гелиотропа; т
но легче в го
Гидразон
семикарбазон
водное пипер

Реакция
дает в спирте
Микрох
творе иодид

кристаллический осадок. При исследовании под микроскопом можно обнаружить, что этот осадок состоит из желтоватых, тонких, остроконечных кристаллов частью прямых, частью изогнутых, лежащих либо каждый отдельно, либо собранными в розетки. Этот осадок не показывает флуоресценции в свете кварцевой лампы. Ванилин же дает тотчас объемистый желтый осадок, состоящий из тонких, как волос, игл с сильной желтой флуоресценцией.

Реакция с *p*-нитрофенилгидразином. Насыщенный на холоду раствор ванилала постепенно образует с *p*-нитрофенилгидразином желто-коричневый осадок, состоящий главным образом из оранжево-желтых серповидных или изогнутых в виде буквы S кристаллов; иногда появляются и кристаллы в виде спирально свернутых лент. Ванилин также дает осадок, но в виде желтоватых зазубренных игл, собранных в розетки.

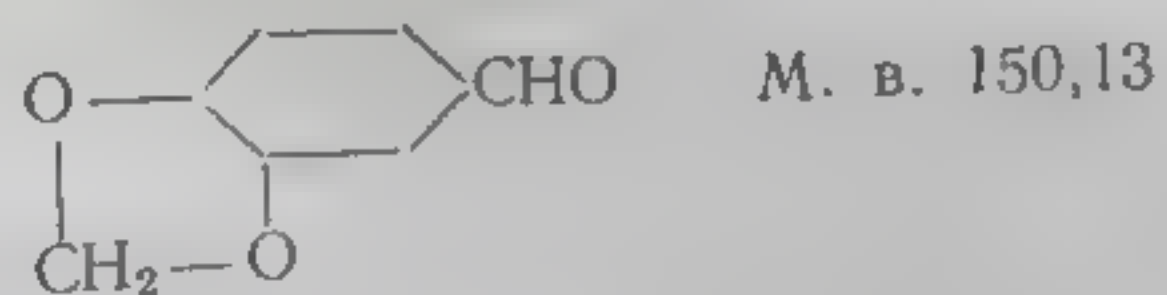
Реакция с нитритом натрия и азотной кислотой. 2 мл приблизительно 0,1-процентного водного раствора ванилала смешивают с одной каплей 1-процентного раствора нитрита натрия, добавляют затем 2 капли концентрированной азотной кислоты и нагревают до кипения. При охлаждении и встряхивании выпадает белый осадок. Эта реакция особенно пригодна для открытия ванилала в ванильном сахаре. 0,5 г сахара растворяют в 2 мл воды и обрабатывают, как указано выше, 0,2 мл раствора нитрита натрия и 3 каплями концентрированной азотной кислоты. Ванилин не дает этой реакции. При выделении ванилала в виде фенилгидразона следует обращать внимание на фототропные свойства последнего [99]. Фенилгидразон ванилала сразу после получения бывает бесцветным, но на дневном свету уже через несколько минут окрашивается в красный цвет. Это явление обратимо. В темноте фенилгидразон через несколько дней становится снова бесцветным. Нагревание до 80° ускоряет обесцвечивание настолько, что оно достигается за 30 мин.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ [98]

Для количественного определения ванилала пригодно осаждение *m*-нитробензгидразидом (фактор пересчета 0,5046) и *p*-бромфенилгидразином. Подробности определения описаны при ванилине. Определение ванилала можно производить, как и в случае ванилина, рефрактометрическим путем. Найдено, что присутствие каждых 0,168 г ванилала в 100 мл раствора вызывает изменение показания шкалы рефрактометра на единицу.

Ванилаль, так же как и ванилин, может быть определен титрованием растворами щелочей в присутствии индикатора фенолфталеина.

ПИПЕРОНАЛ, ГЕЛИОТРОПИН $C_8H_6O_3$



Пиперонал представляет собой бесцветные блестящие кристаллы с запахом гелиотропа; т. пл. 36°; т. кип. 263°. Трудно растворим в холодной и значительно легче в горячей воде, легко — в спирте и эфире.

Гидразон пиперонала, т. пл. 65—67°; *p*-бромфенилгидразон, т. пл. 155°; семикарбазон, т. пл. 224—225°; тиосемикарбазон, т. пл. 185°; монобромпроизводное пиперонала, т. пл. 129°; оксим, т. пл. 110°

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Реакция с хлорным железом (III). С хлорным железом (III) пиперонал дает в спиртовом растворе желто-коричневую окраску (см. Ванилин, стр. 192).

Микрохимическое открытие пиперонала. Одну каплю раствора иода в растворе иодида калия [92] перемешивают палочкой с несколькими мелкими

кристалликами пиперонала и растворяют в ацетоне; образуются черные, напоминающие волосы или шерсть кристаллы с прямым затуханием; предел чувствительности 1,0 мг.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Открытие и количественное определение пиперонала может производиться осаждением *м*-нитробензгидразидом [94]. Точность определения невысока.

Раствор пиперонала в ацетоне разбавляют водой и обрабатывают по каплям 40-процентным раствором едкого натра; при этом образуется пиперонил-ацетон, т. пл. 107—108°.

КОРИЧНЫЙ АЛЬДЕГИД C_9H_8O



Коричный альдегид представляет собой жидкость желтого цвета с характерным запахом корицы; т. пл. $-7,5^\circ$; т. кип. при атмосферном давлении около 252° с частичным разложением, $128-130^\circ$ при 20 мм без разложения; коричный альдегид летуч с водяным паром; $d^{20}_4=1,0497$; $n^{20}_D=1,6195$. Растворим в спирте, эфире и хлороформе, почти нерастворим в петролейном эфире. При стоянии на воздухе окисляется в коричную кислоту. Дает с бензидином в уксуснокислом растворе осадок, окрашенный в темный кроваво-красный цвет (стр. 171).

Оксим коричневого альдегида [100]: а) *син*-форма, тонкие шелковистые иглы (из бензола или воды), т. пл. $138,5^\circ$, трудно растворим в спирте, эфире и хлороформе, почти нерастворим в лигроине; б) *анти*-форма, кристаллы из лигроина, т. пл. $64-65^\circ$; легче, чем *син*-форма, растворим в спирте, эфире, хлороформе, воде и лигроине. Фенилгидразон коричневого альдегида, т. пл. 168° ; семикарбазон, т. пл. 208° .

Об открытии и количественном определении коричневого альдегида в виде 2,4-динитрофенилгидразона, например в эфирных маслах, см. на стр. 178.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРИЧНОГО АЛЬДЕГИДА В МАСЛЕ КОРИЦЫ

Определение коричневого альдегида в масле корицы основано на обработке измеренного объема масла раствором бисульфита натрия, причем альдегид превращается в растворимое в воде бисульфитное соединение. Часть масла, не содержащая альдегида, может быть измерена по объему; на основании ее количества вычисляется содержание альдегида.

Определение производят в так называемой колбе Кассиа, представляющей собой мерную колбу емкостью 200 мл с длинным горлом объемом 6 мл, разделенным на 0,1 мл. Вместо раствора бисульфита предложено пользоваться раствором сульфита натрия, так как коричный альдегид подобно другим альдегидам дает и с этим реактивом растворимое в воде бисульфитное соединение. Как всегда, при реакции образуется едкий натр, присутствие которого отражается на состоянии равновесия в неблагоприятную сторону, и, кроме того, может вызвать осмоление некоторых составных частей масла. Однако образующуюся щелочь можно время от времени нейтрализовать, добавляя бисульфит натрия [101].

Точно измеренные 10,0 мл испытуемого масла корицы вливают в колбу Кассиа и обрабатывают 50 мл насыщенного раствора сульфита натрия, предварительно нейтрализованного по фенолфталеину осторожным прибавлением раствора 30 г бисульфита натрия в 70 г воды. Смесь при постоянном сильном встряхивании нагревают на кипящей водяной бане. Образующийся едкий натр нейтрализуют время от времени, добавляя раствор бисульфита до тех пор, пока смесь не перестанет окрашиваться, несмотря на нагревание и сильное пере-

мешивание в те-
ного сульфита
в горло колбы
до 0,1 мл. Вы-
чество присутс-
О весовом
Описание объе-
дазия см. [1]

Фурфурол
обретает кори-
 $n^{20}_D=1,5261$; р-
летуч с водяни-
Фенилгид-
т. пл. 89° ; ант-
дон, т. пл. 160°

Реакции с
глюцином и с
Фурфурол-
ску, с анил-
(см. стр. 171)

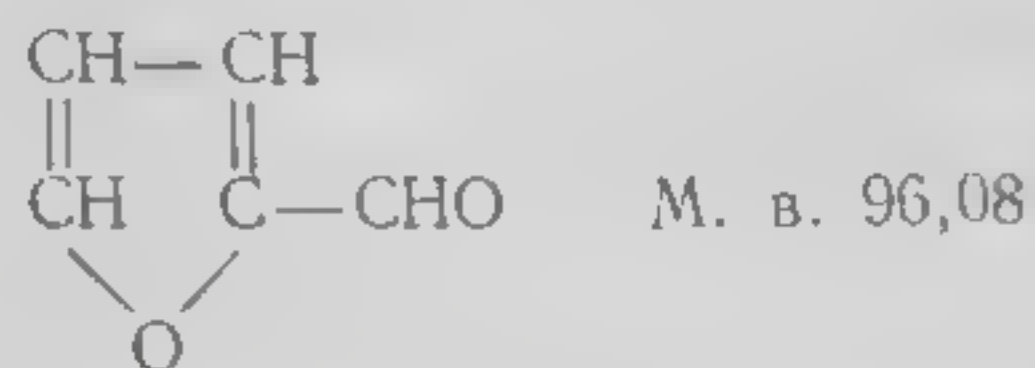
2 мл анил-
ливают спирт
ный в 8 мл спи-
выпадает в в-
При стоя-
миака через
перекристалл

Осажден-
ном в прису-
глюцид [106]
0,15 г ф-
ты ($d=1,06$)
в 300 мл вод-
наконец в
в виде черн-
Общий
особенной
воды, имею-
чтобы при с-
ной. Тольк-
вают в тече-
шкафа сра-
и взвешива-

мешивание в течение 15 мин. Содержимое колбы доливают раствором нейтрального сульфита натрия так, чтобы не вошедшая в реакцию часть масла перешла в горло колбы, где после охлаждения ее объем отсчитывают с точностью до 0,1 мл. Вычитая это количество из объема взятого масла, находят количество присутствующего коричневого альдегида.

О весовом определении коричневого альдегида с семиоксамазидом см. [102]. Описание объемного определения коричневого альдегида в корице в виде цимтальдазина см. [103].

ФУРФУРОЛ $C_5H_4O_2$



Фурфурол—бесцветная жидкость с характерным запахом, на воздухе приобретает коричневую окраску; т. пл. $-36,5^\circ$; т. кип. $161-162^\circ$; $d^{20}=1,1594$; $n_D^{20}=1,5261$; растворимость в воде 8,2%, легко растворим в спирте и эфире; летуч с водяным паром.

Фенилгидразон фурфурола, т. пл. $97-98^\circ$; оксим фурфурола: *син*-форма, т. пл. 89° ; *анти*-форма, т. пл. $73-74^\circ$; семикарбазон, т. пл. 190° , фуральдимедон, т. пл. 160° ; ангидрид димедона, т. пл. $162-165^\circ$.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Реакции с *м*-фенилендиамином, резорцином и соляной кислотой и флороглюцином и соляной кислотой см. на стр. 171.

Фурфурол дает с бензидином в уксуснокислом растворе фиолетовую окраску, с анилином в 80-процентной уксусной кислоте—красную окраску (см. стр. 171).

2 мл анилина обрабатывают 1 мл концентрированной соляной кислоты и доливают спиртом до объема 10 мл. Затем добавляют 1 мл фурфурола, растворенный в 8 мл спирта, и нагревают в течение короткого времени. При охлаждении выпадает в виде тонких игл фиолетовый краситель.

При стоянии фурфурола с пятикратным количеством водного раствора аммиака через несколько часов выпадает гидрофурфурамид, плавящийся после перекристаллизации при 117° .

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Осаждение в виде флороглюцида [104, 105]. Фурфурол дает с флороглюцином в присутствии соляной кислоты весьма плохо растворимый в воде флороглюцид [106].

0,15 г флороглюцина растворяют при нагревании в 100 мл соляной кислоты ($d=1,06$) и приливают этот раствор к 0,03 г фурфурола, растворенного в 300 мл воды. Смесь окрашивается сначала в желтый цвет, затем в коричневый, наконец в черный и при стоянии в течение ночи выпадает флороглюцид в виде черного осадка.

Общий объем раствора достигает 400 мл. Перенос осадка на фильтр требует особенной тщательности. Всего на промывание осадка расходуется 150 мл воды, имеющей температуру $15-20^\circ$; ее приливают маленькими порциями так, чтобы при слабом отсасывании поверхность осадка оставалась все время влажной. Только к концу фильтрования воду отсасывают нацело. Осадок высушивают в течение точно 4 час. при температуре $98,5-100^\circ$. Тигель из сушильного шкафа сразу помещают в стаканчик для взвешивания, а затем охлаждают и взвешивают.

Найденный вес флороглюцида	Вес фурфурола
0,030	0,0182
0,050	0,0286
0,074	0,0411
0,100	0,0546
0,169	0,0904
0,200	0,1065
0,300	0,1581

Эта таблица пригодна лишь для количеств флороглюцида от 0,030 до 0,300 г. Чтобы вычислить количество фурфурола, соответствующее найденному количеству флороглюцида, вес которого не укладывается в приведенную таблицу, к найденному весу флороглюцида следует прибавить 0,0052 г (поправку на растворимость в растворе и промывных водах) и затем умножить его на фактор 0,517 для количеств меньше 0,30 г и на 0,518 для количеств больше, чем 0,300 г.

Метод с тиобарбитуровой кислотой [107]. Водный раствор фурфурола разбавляют 12-процентной соляной кислотой до общего объема 200 мл и осаждают фурфурол раствором тиобарбитуровой кислоты в 12-процентной соляной кислоте. Смесь разбавляют 12-процентной соляной кислотой до объема 400 мл и оставляют на ночь. Осадок собирают во взвешенный тигель для фильтрования; фильтрование протекает очень медленно; высушивают при 100°. Одна молекула фурфурола реагирует с одной молекулой тиобарбитуровой кислоты.

ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ

Бисульфитный метод [108]. Для анализа готовят примерно 0,1 М раствор фурфурола, растворяя 0,96 г последнего в 100 мл воды, и обрабатывают 25 мл этого раствора 50 мл 0,1 н. раствора бисульфита, титр которого установлен по раствору иода. Сильно перемешивают встряхиванием, оставляют на 10—15 мин. в темноте и титруют затем избыток бисульфита 0,1 н. раствором иода. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 0,0048 г фурфурола.

Бромид-броматный метод [109]. К 25 мл 0,1 н. раствора смеси бромид-бромата калия приливают 5 мл водного раствора фурфурола и доливают до 200 мл 12-процентной соляной кислотой; оставляют на один час в темном месте и обрабатывают 10 мл 10-процентного раствора иодида калия. Выделяющийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата. Одновременно ставят с теми же растворами контрольный опыт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schiff H., Ann., 140, 93 (1866).
2. Gayon H., Compt. rend., 105, 1182 (1887).
3. Crocker E. C., Ind. Eng. Chem., 17, 1158 (1925); Z. analyt. Chem., 71, 210 (1927).
4. Josephson K., Ber., 56, 1771 (1923).
5. Rumpf P., Bull. soc. chim. Fr. (4) 51, 503 (1932); Ann., 3, 327 (1935); Z. analyt. Chem., 97, 51 (1934); Zbl., II, 1856 (1935).
6. Lynn E. K., Lee F. A., J. Am. Pharm. Assoc., 12, 418 (1923); Z. analyt. Chem., 69, 73 (1926).
7. Pooth P., Schweiz. Apoth., 54, 377; Z. analyt. Chem., 62, 247 (1923).
8. Bitto B., Ann. Chem., 267, 372 (1892).
9. Denigés G., Bull. soc. chim. Fr. (3) 117, 381 (1897).
10. Lewin L., Ber., 32, 3388 (1899).
11. Leffmann H., Pines Ch., Bull. Wagner Free Inst. Science Philadelphia, 4, 15 (1929); Zbl. I, 3218 (1930).
12. Margosches B. I., Biochem. Z., 60, 252; Z. analyt. Chem., 78, 148 (1929).
13. Feder E., Arch. Pharm., 245, 25 (1907).
14. Böeseken F., Z. analyt. Chem., 51, 511 (1912).
15. Feinberg B. G., Z. analyt. Chem., 54, 213 (1915).

16. Hietnam O. I.
17. Brady O. I.
18. Hucknall A.
19. Angeli, F.
20. Angeli, At.
21. Rimini, C.
22. Velardi, B.
23. Toschi B.
24. Oddo (1919).
25. Sah P. P. T.
26. Vorländer (1915).
27. Feinberg (1915).
28. Perkins (1935).
29. Houghton
30. Scholten
31. Schultes
32. Fischbe
33. Vegezz
34. Salkowsk
35. Rimini, A
36. Friesen V
37. Arnold,
38. Daué, Pha
39. Lebbin,
40. Cohn R.,
41. Weber K
42. Collins
43. Sumner
44. Mar Au
45. Aloy J.,
46. Calzola
47. Kofler
48. Deutsches A
49. Auerba
50. Z. analyt
51. Signer
52. Blair E
53. Spitzer
54. Romijr
55. Lippic
56. Schule
57. Mutsh
58. Lang I
59. Poethk
60. Blank
61. Vorlän
62. Stam
63. Castig
64. Beckl
65. Mach
66. Heyl
67. van U
68. Bruch
69. Smit
70. Rich
71. Jona
72. Kolt

16. Hiethammer A., Mikrochem., 7, 227 (1929).
17. Brady O. L., Elsmie G. V., Analyst, 54, 77 (1926); Purgotti A., Gazz. chim. Ital., 24, 564 (1894); Curtius Th., Dedichen C. M., J. prakt. Chem., 50, 266 (1894); Campbell N. R., Analyst, 61, 391 (1936); Piccard A., Cleylon L., Am. J. Pharmac., 107, 208 (1936); Z. analyt. Chem., 117, 143, 144 (1935).
18. Hucknall H., Quart. J. Pharmacol., 18, 84 (1945); ref. Schimmel. Ber., 1948, 172.
19. Angeli, Angelico, Gazz. chim. Ital., 30 (1), 593 (1900); 33 (2), 289 (1903).
20. Angeli, Fabeka, Gazz. chim. Ital., 31 (2), 26 (1901).
21. Rimini, Atti R. accad. naz. Lincei Roma, (5), 10 (1), 355 (1901).
22. Velardi, Gazz. chim. Ital., 34 (II), 66 (1904).
23. Toschi B., Angiolani A., Gazz. chim. Ital., 45 (1), 205.
24. Oddo B., Ferrari E., Gazz. chim. Ital., 45 (I), 238; Z. analyt. Chem., 58, 291 (1919).
25. Sah P. P. T., Lei H. H. J., J. Chin. Chem. Soc., 2, 167 (1934); Z. analyt. Chem., 105, 63 (1936).
26. Vorländer D., Z. analyt. Chem., 77, 241 (1929).
27. Feinberg B. G., Amer. Chem. Journ., 49, 87 (1913); Z. analyt. Chem., 54, 231 (1915).
28. Perkins G. W., Edwards M. W., Amer. J. Pharm., 107, 208 (1935); Zbl., II, 3136 (1935).
29. Houghton R. E., Amer. J. Pharm., 106, 62 (1934).
30. Scholtens C., Parfum. Essent. Oil. Rec., 38, 235 (1947).
31. Schultes H., Z. angew. Chem., 47, 258 (1934).
32. Fischbeck K., Neundebel L., Z. analyt. Chem., 104, 81 (1936).
33. Vegezzi G., Haller H., Mitt. Lebensmittelunters. Hyg., 25, 39 (1934); Z. analyt. Chem., 103, 298 (1935).
34. Salkowski, Z. analyt. Chem., 48, 710 (1903).
35. Rimini, Ann. de pharmac., 1898, 97; Z. analyt. Chem., 42, 451 (1903).
36. Friese W., Richtsteiger F., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 81, 85 (1940).
37. Arnold, Mentzel, Chemiker-Ztg., 1902, 246.
38. Daué, Pharmaz. Ztg., 1909, 106.
39. Lebbin, Pharmaz., Ztg., 1897, 18.
40. Cohn R., Chemiker-Ztg., 45, 997 (1921).
41. Weber K., Tollens B., Ber., 30, 2510 (1897).
42. Collins R. J., Hanzlik P. J., Z. analyt. Chem., 58, 36 (1919).
43. Sumner J. B., Z. analyt. Chem., 78, 152 (1929).
44. Mar Auis E., Z. analyt. Chem., 38, 467 (1899).
45. Aloy J., Valdiguié, J. de Pharm. de Chimie (8), 4, 390 (1926).
46. Calzolari F., Z. analyt. Chem., 71, 198 (1927).
47. Kofler L., Hilbeck H., Mikrochemie, 8, 117 (1930).
48. Deutsches Arzneibuch, 6 Ausgabe.
49. Auerbach F., Barschall H., Arb. kaiserl. Gesundh.-Amt., 22, 584 (1905); Z. analyt. Chem., 89, 455 (1932).
50. Signer R., Helv. Chim. Acta, 13, 43 (1930).
51. Blair E. W., Wheeler T. S., Z. analyt. Chem., 71, 196 (1927).
52. Spitzer L., Chemiker-Ztg., 57, 224 (1933).
53. Romijn G., Z. analyt. Chem., 36, 21 (1897).
54. Lippich Fr., Z. analyt. Chem., 76, 241 (1929).
55. Schulek E., Ber., 68, 732 (1925).
56. Mutschin A., Z. analyt. Chem., 99, 335 (1934).
57. Lang R., Z. analyt. Chem., 67, 9 (1925—1926).
58. Poethke W., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 82, 529 (1941).
59. Blank O., Finkenbeiner B., Ber., 31, 2979 (1898).
60. Vorländer D., Z. analyt. Chem., 77, 321 (1929).
61. Vorländer D., Z. analyt. Chem., 77, 324 (1929).
62. Stamm H., Z. angew. Chem., 47, 791 (1934).
63. Castiglioni A., Z. analyt. Chem., 119, 287 (1940).
64. Бекслер Р. И., ЖАХ, 1, 301 (1946).
65. Mach F., Herrmann R., Z. analyt. Chem., 63, 417 (1923).
66. Heyl G., Apotheker-Ztg., 28, 165 (1913).
67. van Urk H. W., Pharm. Weekbl., 62, 2 (1925); ref. Z. analyt. Chem., 70, 252 (1927).
68. Bruchhausen F., Apotheker-Ztg., 34, 428 (1919).
69. Smith N. K., Chem. Trade J., 70, 480 (1922); ref. Z. analyt. Chem., 64, 358 (1924).
70. Richter R., Pharmaz. Ztg., I, 125 (1912).
71. Jona Th., Z. analyt. Chem., 52, 230 (1913).
72. Kolthoff I. M., Pharm. Weekbl., 60, 2 (1923); Pharmaz. Ztg., 64, 87 (1923).

73. Rupp E., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 64, 151 (1923).
74. Fernandez O., Mosardó A., Z. analyt. Chem., 62, 391 (1930); Böcker, J. prakt. Chem., (2), 90, 393 (1914).
75. Analyst, 55, 109 (1930); Bennett, Salamon, Analyst 52, 693 (1927); Z. analyt. Chem., 80, 236 (1930); Holtappel, Les parfums de France, 6, 5 (1928).
76. Hiltner E. S., Ind. Eng. Chem., 1, 798 (1909).
77. Gildemeister E., Hoffmann, Die äther. Öle, III Aufl., 1931, S. 62.
78. Hérrissey H., J. pharm. chim., (6) 23 (1906); Z. analyt. Chem., 51, 392 (1912).
79. Schimmel, Ber., 1921, 56; Voight J., Z. angew. Chem., 35, 654 (1922); Faust Th. H., Spängler Th., Chemiker-Ztg., 49, 724 (1925); ibid., 39, R. 337 (1915).
80. Berg R., Grimmer W., Müller A., Chemiker-Ztg., 55, 975 (1931).
81. Kahn, Mercks Reagentien, 1916, S. 211; Z. analyt. Chem., 51, 140 (1912).
82. Kastle, Pharmaz. Ztg., 51, 512 (1906).
83. Mörk, Chemiker-Ztg., 1891, 343.
84. Häussler E. P., Z. analyt. Chem., 53, 363 (1914).
85. Зелигсон Н. Е., Болдырева Е. С., Z. analyt. Chem., 97, 54 (1934).
86. Rothenfusser S., Arch. Pharmaz., 245, 360 (1907).
87. Padoa, Atti accad. Linc., (5) 18, II, 269, 459 (1909); 20, II, 196, 228 (1911); Zbl., I, 132 (1910); II, 149 (1910); II 1790 (1911).
88. Griebel C., Mikrochem., 9, 313 (1931).
89. Estes C., Z. analyt. Chem., 62, 414 (1920).
90. Bernardi A., Tartarini M., Z. analyt. Chem., 71, 209 (1927).
91. Pavolini T., Riv. ital. essenze prof. pl. officin., 12, 93 (1930); Zbl., II, 2017 (1930).
92. Wagenaar M., Mikrochem., 11, 135 (1932).
93. Fuchs, Mayrhofer, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 1929, 106.
94. Pritzker J., Jungkuntz R., Z. Untr. Lebensmittel., 55, 424 (1928).
95. Feinberg B. G., Z. analyt. Chem., 54, 231 (1915).
96. Hasse P., Chemiker-Ztg., 46, 233 (1922).
97. Arbenz E., Mitt., Lebensmittel. Hyg., 16, 265 (1925); Z. analyt. Chem., 72, 463 (1927).
98. Stadler P., Wagner K., Z. analyt. Chem., 110, 177 (1937).
99. Hocke F., Chem. Weekblad., 35, 316 (1938); ref. Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 79, 466 (1938).
100. Burgess H. E., Z. analyt. Chem., 54, 373 (1913).
101. Schmalfuss H., Werner H., Kraul, Z. analyt. Chem., 87, 161 (1932).
102. Hanus, Z. analyt. Chem., 44, 131 (1905); 47, 320 (1908); Eder R., Schneiter W., Schweiz. Apotheker-Ztg., 63, 276, 285, 297 (1925); Fellenberg T., Z. analyt. Chem., 88, 73 (1932).
103. Stempel B., Fette und Seifen, 49, 42 (1942).
104. Kröber E., Rimbach E., Z. angew. Chem., 15, 477, 508 (1902).
105. Kröber E., Z. analyt. Chem., 56, 343 (1916).
106. Krüger, Tollens B., Z. angew. Chem., 40, 554 (1896).
107. Dox A. W., Plaisance G. P., J. Am. Chem. Soc., 38, 2156 (1916); Z. analyt. Chem., 100, 66 (1935).
108. Серчель Л., Ж. кожев. пром., 1932, 51.
109. Powell W. J., Whittaker H., J. Soc. Chem. Ind., 43, 35 T (1924); Z. analyt. Chem., 100, 67 (1935).

Кетоны м
например:

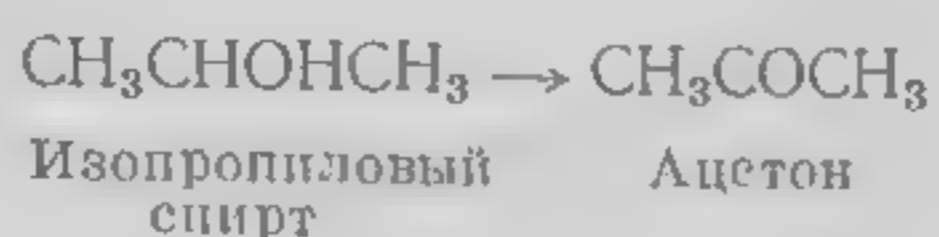
По своим
этому многие
дов пригодны
кании одной и
скорости в пос
условий прове
Окислени
скелета; по эт
ми, столь ха
способность к
бисульфитных
гидразином, г

Реакция с
гида присутс
продукты реак
от длины угле
во-красной с
ной только для
как ацетоянта
α-хлоруксусна
слота и други
атомов: —CH₂—
Оказалось
дает с салици
50 мг испи
4 мл воды, а за
После хороше
окраска появ
применения к
Кетоны в
гими альдеги
в качестве ре
О конденса

Глава X

КЕТОНЫ

Кетоны можно рассматривать как продукты окисления вторичных спиртов, например:



По своим химическим свойствам кетоны весьма близки к альдегидам, поэтому многие из описанных в предыдущей главе качественных реакций альдегидов пригодны и для открытия кетонов. Наблюдающееся иногда различие в протекании одной и той же реакции у альдегидов и кетонов сводится лишь к меньшей скорости в последнем случае, а это обстоятельство требует иногда более жестких условий проведения реакций с кетонами.

Окисление кетона возможно лишь при условии расщепления углеродного скелета; по этой причине кетоны не обладают восстановительными свойствами, столь характерными для альдегидов. Но зато у кетонов сохраняется способность к реакциям присоединения, например к реакции образования бисульфитных соединений, и особенно к реакциям конденсации с фенилгидразином, гидроксиламином и семикарбазидом.

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ ОТКРЫТИЯ КЕТОНОВ

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакция с салициловым альдегидом [1]. При действии салицилового альдегида в присутствии концентрированной серной кислоты кетоны дают окрашенные продукты реакции. Окраска полученных соединений меняется в зависимости от длины углеродной цепи испытуемого кетона от оранжево-красной до малиново-красной с фиолетовым оттенком. Эта реакция не является строго специфичной только для кетонов, ее дают и соединения со смешанными функциями, такие как ацетоянтарная кислота, диацетоянтарная кислота, левулиновая, кислота, α -хлоруксусная кислота, метилацетоуксусная кислота, 2-кетостеариновая кислота и другие соединения, содержащие преимущественно следующую группу атомов: $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$.

Оказалось, как нашел автор этой монографии, что ацетонитрил также дает с салициловым альдегидом красную окраску.

50 мг испытуемого вещества обрабатывают 0,4 мл салицилового альдегида и 4 мл воды, а затем к смеси прибавляют 2 мл концентрированной серной кислоты. После хорошего перемешивания нагревают в течение 15 мин. на водяной бане; окраска появляется в верхнем слое салицилового альдегида. Следует избегать применения корковых и резиновых пробок.

Кетоны в присутствии соляной кислоты дают интенсивную окраску и с другими альдегидами, помимо салицилового, например ванилин рекомендован в качестве реактива для открытия ацетона в древесном метиловом спирте [2].

О конденсации альдегидов с кетонами см. на стр. 202.

Реакция с концентрированной серной кислотой. α, β -Ненасыщенные кетоны растворяются, давая сильную окраску, в концентрированной серной кислоте (галохромия). При разбавлении водой раствор обесцвечивается и кетон выделяется обратно; если же к окрашенному раствору кетона прибавить каплю азотной кислоты (уд. вес 1,4), то окраска светлеет [3]. Другие соединения кроме кетонов, растворяющиеся также с интенсивной окраской в серной кислоте, при действии азотной кислоты не светлеют (бензиловая кислота, дифенилкарбинол и т. д.). Испытуемый кетон в количестве, не превышающем булавочную головку, растворяют приблизительно в 10 мл концентрированной серной кислоты; полученный раствор делят на две части: одну вливают в воду, взятую в объеме 50 мл, причем окраска должна исчезнуть; вторую часть обрабатывают каплей азотной кислоты (уд. вес 1,4) и наблюдают изменение окраски. Окраска в случае бензальацетона изменяется из красно-желтой в светложелтую, бензальацетофенона — из оранжевой в желтую, дибензальацетона — из красной в желтую и циннамальацетона — из фиолетовой в оранжевую.

Реакция с *м*-динитробензолом. Многие кетоны, имеющие в своем составе группы CH_3CO — или $-\text{CH}_2\text{CO}$ —, дают при действии *м*-динитробензола красную до темнофиолетовой окраску [4]. Несколько кристалликов *м*-динитробензола растворяют просто в самом кетоне или в его спиртовом растворе, а затем приливают несколько капель 15-процентного раствора едкого кали. Ацетон, метилэтилкетон, метилнонилкетон и диацетил дают фиолетовую окраску. Подобным же образом реагируют некоторые альдегиды [5]. Окраску с кетонами дают помимо *м*-динитробензола и другие динитросоединения.

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К КЕТОНАМ

Присоединение сульфита. Некоторые кетоны присоединяют сульфит подобно альдегидам, например ацетон (см. стр. 173).

РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ КЕТОНОВ

Реакция с фенилгидразином. Образование гидразонов под действием фенилгидразина можно считать почти общей реакцией, свойственной всем кетонам. Чувствительность реакции и способность к кристаллизации у гидразонов, полученных при действии самого фенилгидразина, не всегда удовлетворительны, поэтому, как и для альдегидов, в особых случаях с успехом могут быть использованы замещенные арилгидразины, такие как бром-, нитро-, динитрофенилгидразины (см. стр. 174). Открытие и количественное определение кетонов в эфирных маслах при помощи 2,4-динитрофенилгидразина описано на стр. 178.

Реакция с гидроксиламином. Эту реакцию также можно считать почти общей для всех кетонов; получение кетоксимов осуществляется почти так же, как и получение альдоксимов (см. стр. 175). Подробности количественного определения см. в разделе Определение карбонильного числа, стр. 203, и при описании ацетона (стр. 207).

Реакция с семикарбазидом. Количественное определение молекулярного веса семикарбазона удается путем разложения семикарбазона [6] кипячением с разбавленной соляной кислотой; при этом образуются молекула гидразина и молекула аммиака. Гидразин окисляют иодатом калия в кислой среде и затем определяют аммиак, как обычно, по Кьельдалю. По найденному количеству аммиака можно вычислить молекулярный вес семикарбазона.

Реакция с альдегидами. Кетоны, преимущественно те, у которых имеется группа $-\text{CO}-\text{CH}_3$, конденсируются с альдегидами, главным образом с ароматическими, образуя α, β -ненасыщенные кетоны:



Продукты реакции обычно представляют собой твердые, хорошо кристаллизующиеся вещества, показывающие в концентрированной серной кислоте

явление инт
протекает в
пиперидина.

При м
жеперегнанн
5 мл 15-проц
перемешиваю
ся, при охлад
очищают пер

Определе
ного числа ос
дразина. Если
гидразина, то
жет быть оп
при нагреван
гается с выд
по объему. К
в количестве,
азот, нагреват
Разложен
протекает по

В дальне
кать и реакци

В обоих случа
ствует одна
154,63 мл азо
ся при разлож
каждую групп
одной группы
частей по сра
гидразина пр
В услови
производится
азота, соответ
формуле: $g \cdot 15$
денный объем
жание групп

или

где s навеска
Ход о
навеску испы
кислого фени
весу фенилгид

явление интенсивной галохромии. Конденсация кетонов с альдегидами легко протекает в спиртовой среде в присутствии щелочей, диэтиламина или пиперидина.

Пример. Получение бензальацетофенона. 6 г ацетофенона и 5,3 г свежеперегнанного бензойного альдегида растворяют в 50 мл спирта, прибавляют 5 мл 15-процентного раствора едкого натра или 5 капель пиперидина и хорошо перемешивают встряхиванием. Через некоторое время раствор разогревается, при охлаждении водой выпадает кристаллический бензальацетофенон. Его очищают перекристаллизацией из спирта, т. пл. 57—58°.

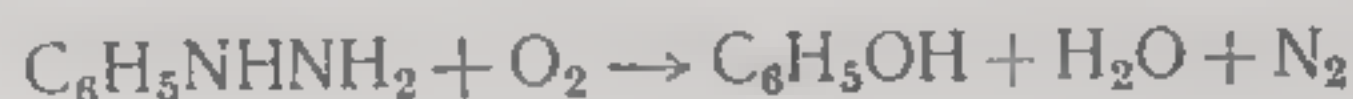
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Определение карбонильного числа по Штрахе [7]. Определение карбонильного числа основано на реакции образования гидразона при действии фенилгидразина. Если для реакции было применено точно измеренное количество фенилгидразина, то после образования фенилгидразона избыток фенилгидразина может быть определен следующим образом: реакцию смесь обрабатывают при нагревании раствором Фелинга, причем избыток фенилгидразина разлагается с выделением свободного азота, который улавливается и измеряется по объему. Ввиду того что в реакционной смеси остается растворенный азот в количестве, которым нельзя пренебречь, было предложено [8], чтобы вытеснить азот, нагревать реакционную смесь до кипения при уменьшенном давлении.

Разложение фенилгидразина при действии горячего раствора Фелинга протекает по следующему уравнению:



В дальнейшем было показано, что наряду с этой реакцией может протекать и реакция образования фенола, также с отщеплением элементарного азота:



В обоих случаях одной молекуле фенилгидразина или одной группе CO соответствует одна молекула азота. 1 г солянокислого фенилгидразина выделяет 154,63 мл азота при 0° и 760 мм давления. Отсюда объем азота, выделяющегося при разложении навески фенилгидразина (g) равняется $g \cdot 154,63$. Так как на каждую группу CO расходуется одна молекула фенилгидразина, то присутствие одной группы CO уменьшает количество выделяющегося азота на 28,02 весовых частей по сравнению с весом азота, выделяющимся из того же количества фенилгидразина при отсутствии карбонильных соединений.

В условиях описываемого ниже определения разложение фенилгидразина производится лишь в половине всей реакционной смеси и уменьшение объема азота, соответствующее содержанию группы CO, вычисляется по следующей формуле: $g \cdot 154,63 - 2V_0$, а вес азота $(g \cdot 154,63 - 2V_0) \cdot 0,0012562$, где V_0 — найденный объем азота, приведенный к нормальным условиям. Процентное содержание группы CO равно:

$$\% \text{ CO} = (g \cdot 154,63 - 2V_0) \cdot 0,0012562 \cdot \frac{27,96 \cdot 100}{28,02 \cdot s}$$

или

$$(g \cdot 154,63 - 2V_0) \frac{0,99786}{s} \%,$$

где s навеска кетона.

Ход определения. В мерную колбу емкостью 100 мл помещают навеску испытуемого кетона (около 0,1 г), точно взвешенное количество солянокислого фенилгидразина (в не слишком большом избытке) и полуторакратное к весу фенилгидразина количество кристаллического ацетата натрия. Разбавляют

водой почти до 100 мл и нагревают на водяной бане в течение 5—10 мин. По охлаждении доливают водой точно до метки и в 50 мл раствора определяют количество неизрасходованного фенилгидразина. Прибор, необходимый для проведения определения, изображен на рис. 17. В колбу *A* емкостью 300 мл вливают по 50 мл растворов 1 и 2 Фелинга, нагревают их до кипения и, чтобы ослабить толчки, вызываемые осадком закиси меди, через трубку *Г* пропускают водяной пар, получаемый в колбе *Б*. Отводящая азот трубка *К* составлена из двух частей, соединенных при помощи отрезка резиновой трубки. На нижний изогнутый конец их надет также отрезок резиновой трубки. Как только из отводной трубки появится струя пара, конец ее вводят в ванну *Д*, помещенную в большую чашку *В*. Кипячение продолжают до тех пор, пока из прибора не будет вытеснен весь воздух, т. е. когда в измерительной трубке, надетой на

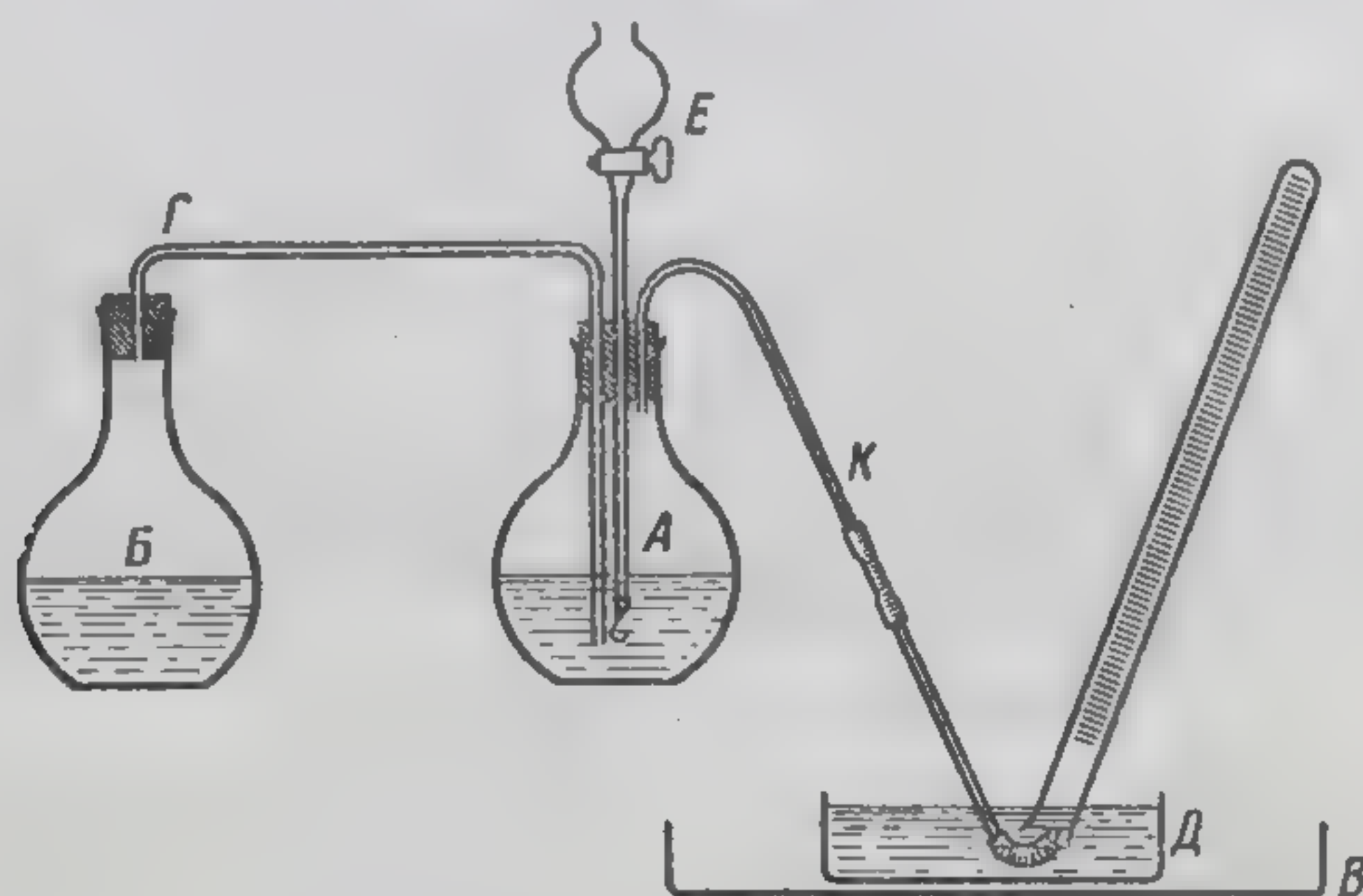


Рис. 17.

конец отводной трубки, перестанут появляться пузырьки воздуха. Тогда через воронку *E*, трубка которой внизу оттянута и изогнута крючком, наполненную до начала определения водой, вливают в колбу раствор, содержащий гидразон и фенилгидразин (холодный раствор следует приливать медленно), а затем воронку обмывают два раза горячей водой. Тотчас же начинается осаждение закиси меди и выделение азота; вся реакция заканчивается за 2—3 мин. Измерительную трубку необходимо погрузить в холодную воду. С этой целью отводную трубку *K* вынимают из ванны, а в ванну льют холодную воду, которая вытесняет теплую воду через край прямо в чашку *В*. Когда вода совершенно охладится, измеряют объем выделившегося азота, отмечают температуру и барометрическое давление и вычисляют процентное содержание кетона, пользуясь приведенными выше формулами. Высокая упругость паров бензола, образующегося при реакции, приводит к тому, что собранный в измерительной трубке азот оказывается насыщенным бензолом. Это обстоятельство вносит ошибку в полученные результаты. Штрахе дал таблицу поправок на упругость паров бензола при различных температурах; внесение этих поправок позволяет исключить ошибку. Но при каждом анализе рекомендуется все-таки проверить, действительно ли азот насыщен парами бензола; для этого в измерительную трубку, где собран азот, вводят при помощи изогнутой пипетки несколько капель бензола и оставляют трубку на несколько часов. Если азот был насыщен парами бензола, то объем его не должен изменяться. Предложено вытеснять азот в измерительную трубку вместо тока водяного пара током углекислоты [9]. Чтобы избежать соприкосновения углекислоты с раствором Фелинга, последний покрывают слоем парафинового масла. Пары бензола поглощаются

■ восьмишариковой поглотительной трубке, помещенной между колбой и газовой бюреткой, наполненной нитрующей смесью (рис. 18).

В колбу *Б* (рис. 18) емкостью 0,75 л, снабженную вводной трубкой и капельной воронкой *В*, вливают 200 мл раствора Фелинга и покрывают его тонким слоем парафинового масла. Колба соединена с косо поставленным обратным холодильником *Г*, который ■ свою очередь соединяется при помощи изогнутой соответственным образом трубки с шариковой поглотительной трубкой *Д*. Между шариковой трубкой и газовой бюреткой *Е* находится коническая колба,

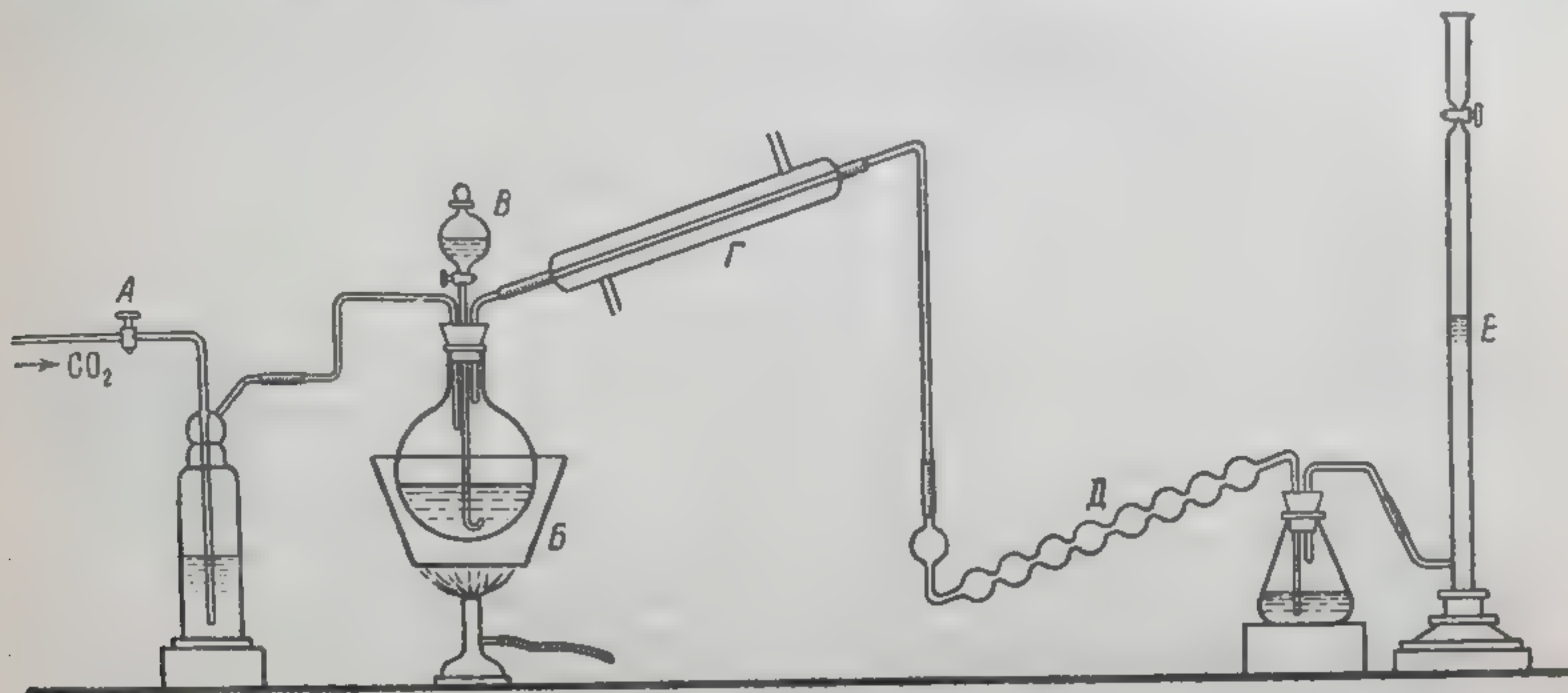


Рис. 18.

наполненная 50-процентным раствором едкого кали; этим же раствором заполнена и газовая бюретка *Е*. Воздух из прибора вытесняют через кран *А* током углекислоты и приливают из капельной воронки раствор фенилгидразина, обмывая воронку два раза водой, закрывают кран воронки и нагревают содержимое колбы на водяной бане. Реакция заканчивается очень быстро; остаток азота вытесняют из прибора, пропуская ток углекислоты до тех пор, пока не перестанет увеличиваться объем газа в бюретке.

Помимо описанного выше «карбонильного числа» в практику введено еще другое понятие о карбонильном числе [10]. Под карбонильным числом понимают также количество едкого кали в миллиграммах, эквивалентное количеству гидроксиламина, требуемому на оксимирование 1 г вещества. Это число рекомендовано и как показатель содержания кетонов и альдегидов в эфирных маслах (метод Штильмана и Реда).

Ход определения. Приготовление раствора гидроксиламина. 4,0 г чистого солянокислого гидроксиламина растворяют в 8,0 мл воды и разбавляют 80,0 мл спирта. При перемешивании добавляют 60 мл 0,5 н. раствора едкого кали и 10 мл раствора бромфенолового синего. Раствор бромфенолового синего готовят, растирая 0,4 г тетрабромфенолсульфоталеина с 12 мл 0,05 н. раствора едкого натра и разбавляя водой до 100 мл.

В колбу помещают точную навеску (2,0 г) испытуемого, содержащего кетон эфирного масла, приливают 75 мл раствора гидроксиламина и кипятят смесь в течение одного часа на водяной бане. По охлаждении титруют избыток основания 0,5 н. раствором соляной кислоты до перехода фиолетовой окраски в желтую. Одновременно проводят контрольное определение. Разница между обоими определениями указывает на количество гидроксиламина, израсходованного на оксимирование группы CO . Так как 1 моль едкого кали эквивалентен 1 моль оксимированию группы CO , то расход едкого кали служит непосредственной мерой содержания кетона в эфирном масле.

АЦЕТОН C_3H_6O
 CH_3COCH_3 М. в. 58,08

Ацетон—бесцветная подвижная жидкость с характерным запахом; т. пл. -95° ; т. кип. $56,3^\circ$; $d^{20}_4=0,7920$; $n^{20}_D=1,3588$. Смешивается с водой, спиртом и эфиром во всех отношениях. Высаливается из водных растворов хлоридом кальция и карбонатом калия. Ацетон является очень хорошим растворителем для многих неорганических солей и органических соединений.

Ацетоноксим $(CH_3)_2C=NOH$; т. пл. $59-60^\circ$, т. кип. 135° ; легко растворим в воде, спирте и эфире; фенилгидразон ацетона $(CH_3)_2C=N-NH-C_6H_5$; т. пл. 16° ; т. кип. 165° ; семикарбазон $(CH_3)_2C=N-NH-CO-NH_2$; т. пл. 187° .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакция Легалья. 1 каплю ацетона разбавляют 5 мл воды, добавляют 2 мл 1-процентного свежеприготовленного раствора нитропруссид натрия и 10 капель крепкого раствора щелочи; появляется коричнево-красная окраска, изменяющаяся в красно-фиолетовую после подкисления уксусной кислотой [11].

Следует обратить внимание на то, что помимо ацетона коричнево-красную окраску с нитропруссидом натрия дает также креатин, однако в последнем случае добавление уксусной кислоты не изменяет окраски.

Реакция Легалья подвергалась дальнейшим разнообразным изменениям, сводившимся к замене едкого натра другими основаниями, например метиламином, в присутствии которого ацетон дает глубокую красно-фиолетовую окраску.

Реакция с альдегидами. Цветная реакция ацетона с салициловым альдегидом уже описана на стр. 201 [1]. Эта реакция относится к числу наиболее чувствительных. Помимо реакции с салициловым альдегидом применяются цветные реакции с ванилином и соляной кислотой или с рамнозой и соляной кислотой.

Реакция с гидроксиламином и раствором гипобромита [12]. К одной капле ацетона, растворенной в 5 мл воды, прибавляют по одной капле пиридина, 10-процентного раствора солянокислого гидроксиламина и 5-процентного раствора едкого натра. Сюда же добавляют 1 мл эфира и бромную воду в таком количестве, чтобы эфир остался окрашенным в желтый цвет. Затем смесь обрабатывают перекисью водорода; эфир окрашивается в синий цвет. Эту реакцию дают вообще все соединения, содержащие группу $-C-CO-C-$.

Реакция с диметил-*p*-фенилендиамин [13]. К раствору ацетона (одна капля в 5 мл воды) добавляют несколько капель раствора, приготовленного из 2 г диметил-*p*-фенилендиамина и 100 мл воды; появляется фиолетовая окраска, переходящая в розовую и через сутки—в красную. В спектре, который дает этот раствор, имеются две полосы поглощения между линиями *D* и *E*, аналогичные полосам поглощения оксигемоглобина. Окраска исчезает от прибавления щелочи и снова появляется при подкислении.

Реакция с *o*-нитробензальдегидом, осаждение в виде индиго [14, 15]. Ацетон, реагируя с *o*-нитробензальдегидом в присутствии едкого натра, дает индиго. 10 мл водного раствора, содержащего не более 20 мг ацетона, обрабатывают 15 каплями свежеприготовленного 1-процентного раствора *o*-нитробензальдегида в 50-процентном спирте и 0,5 мл 30-процентного раствора едкого натра. После некоторого стояния появляется желтовато-зеленая окраска, доходящая до зеленовато-синей. В случае больших количеств ацетона выпадает синий осадок индиго.

Реакция с *m*-динитробензолом [16]. К 0,1 мл ацетона приливают 0,2 мл 2-процентного спиртового раствора *m*-динитробензола и 0,1 мл 10-процентного раствора щелочи; тотчас же появляется фиолетово-красная окраска, интенсивность которой постепенно в течение нескольких минут возрастает (см. стр. 202).

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Иодометрическое определение. В основе иодометрического определения ацетона лежит следующая реакция:



Для реакции применяют взятый в избытке раствор иода известной концентрации и по окончании реакции остаток иода титруют раствором тиосульфата.

Ход определения. К 20 мл раствора, содержащего не свыше 20 мг ацетона, приливают 25 мл 25-процентного водного раствора едкого кали и 25 мл 0,1 н. раствора иода, хорошо перемешивают смесь и оставляют стоять в течение 15 мин. Затем подкисляют 40 мл 25-процентной серной кислоты, причем вначале серную кислоту приливают по каплям и наблюдают, вызывает ли серная кислота в месте падения капли появление коричневой окраски от выделяющегося иода. Непоявление окраски указывает на то, что для реакции иод был взят в недостаточном количестве. Тогда или добавляют еще раствор иода или, что правильнее, ставят новый опыт. Если окажется, что иода было прибавлено достаточно, то вливают все требуемое количество серной кислоты и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 0,000967 г ацетона.

Определение оксимированием. При действии солянокислого гидроксиламина на одну молекулу ацетона выделяется одна молекула соляной кислоты согласно следующему уравнению:



Соляную кислоту титруют 0,1 н. раствором щелочи и вычисляют количество ацетона [17].

Ход определения. К раствору 2,0 г солянокислого гидроксиламина в 50 мл воды приливают, добавив 2 капли раствора метилового оранжевого, раствор 0,1 г ацетона в 50 мл воды. Оставляют стоять в течение 15 мин. и титруют соляную кислоту 0,1 н. раствором едкого натра. 1 мл 0,1 н. раствора щелочи соответствует 0,0058 г ацетона.

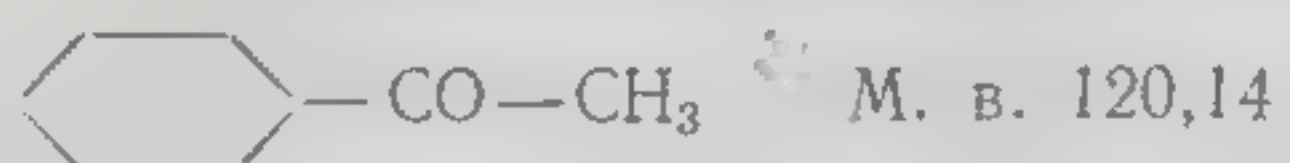
Раствор солянокислого гидроксиламина должен быть нейтральным по метиловому оранжевому; в противном случае его предварительно точно нейтрализуют.

Оксидиметрическое определение [18]. Ацетон можно определить при помощи реакции окисления перманганатом в щелочном растворе. Ацетон при этом окисляется в углекислоту и воду. Ход определения точно такой же, как и при определении глицерина (см. стр. 87). 1 мл 0,02 н. раствора перманганата калия соответствует 0,000363 г ацетона.

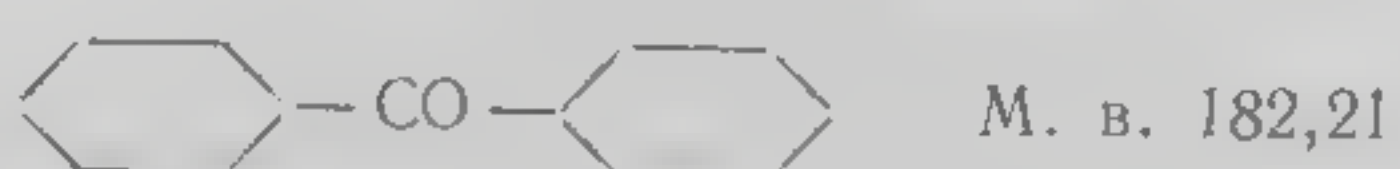
О спектрографическом определении малых количеств ацетона см. [19]. Температуры кипения гомологов ацетона приведены в табл. 21.

Таблица 21

Гомологи ацетона	
Наименование и формула	Т. кип., °C
Диэтилкетон, пропион $\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	103
Ди- <i>n</i> -пропилкетон, бутирон $\text{CO}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	144
Диизопропилкетон, тетраметилацетон $\text{CO}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	124
Диизобутирилкетон, изовалерон $\text{CO}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	165
Метилэтилкетон, бутанон $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	81
Метилпропилкетон, 2-пентанон $\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	102
Метилизопропилкетон, метилбутанон $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	96
Метил-втор-бутилкетон $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	116

АЦЕТОФЕНОН C_8H_8O 

Ацетофенон—жидкость с характерным запахом, застывающая при охлаждении в кристаллическую массу, сложенную из крупных листочков; т. пл. 20° ; т. кип. 202° . Легко растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в воде. Легко конденсируется с альдегидами в присутствии растворов щелочей или пиперидина. Оксим ацетофенона $C_6H_5C(=NOH)CH_3$, т. пл. 59° ; бензальацетофенон $C_6H_4COCH=CHC_6H_5$, т. пл. $57-58^\circ$.

БЕНЗОФЕНОН $C_{13}H_{10}O$ 

Бензофенон может существовать в двух модификациях, одна из которых, лабильная, плавится при 26° и другая, стабильная,—при 46° ; бензофенон обладает приятным запахом; т. кип. 307° при 760 мм; растворим в обычных органических растворителях, нерастворим в воде.

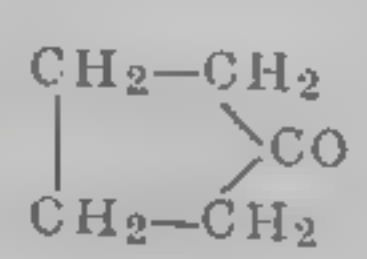
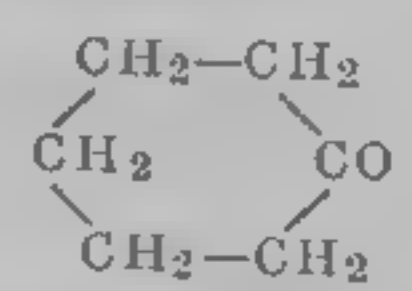
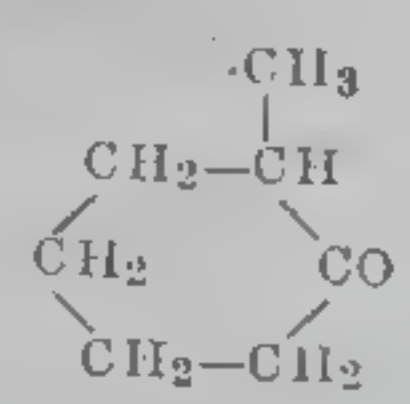
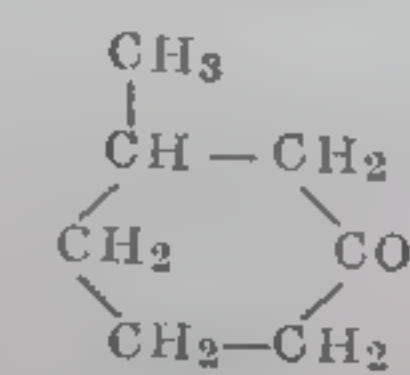
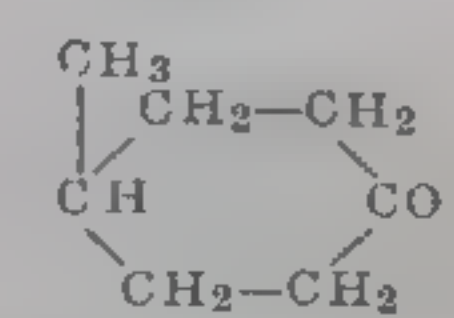
Оксим бензофенона $(C_6H_5)_2C=NOH$, т. пл. 140° ; фенилгидразон $(C_6H_5)_2C=N-NH-C_6H_5$, т. пл. 137° .

ЦИКЛИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

Важнейшими среди циклических кетонов являются приведенные в табл. 22.

Важнейшие циклические кетоны

Таблица 22

Название кетона и его строение	Т. кип. $^\circ\text{C}$	d
Циклопентанон 	130	
Циклогексанон 	157	0,9471 (22°)
2-Метилциклогексанон 	165	0,9246 (18°)
3-Метилциклогексанон 	169	0,9111 (18°)
4-Метилциклогексанон 	171	0,9332 (0°)

Некоторые из них подобно циклогексанону используются в технике в качестве растворителей. Для характеристики этих кетонов служат или семикарбазоны, образующиеся при простом встряхивании кетона с водным раствором

солянокислоты изводные. По 30-процентным спиртовому р дибензальпр вальной серно летовые; они зуются.

При окис том калия п лот. Циклоп лоту.

Семикарб санона, т. пл. гексанона—т.

Натурал ская масса с т. пл. $175-1$ растворима в ной кислоте, мируется.

Оксим к базон, т. пл.

4 мл спир с 2 каплями л стараясь не кислоты. Сме специфична; фиолетовый окраску, изм

Получени ливают к нем твор 1,6 г едк ным холоди 4,0 н. раство зовывается о т. пл. 120° . Р ствуют други

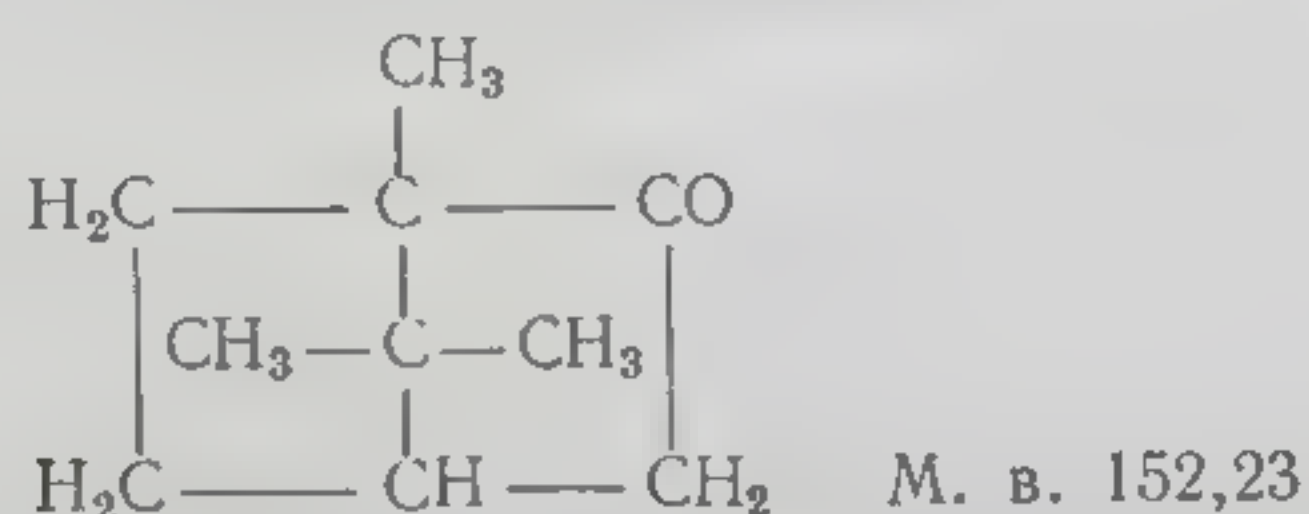
К 1 г кан ником и соедин гидроксилами спирта) и 1— нагревают на оттитровываю 14 К. Бавер

солянокислого семикарбазида в присутствии ацетата натрия, или дибензальпроизводные. Последние можно очень легко приготовить, приливая по каплям 30-процентный раствор едкого натра к достаточно концентрированному спиртовому раствору кетона и бензойного альдегида (1 моль + 2 моля). Эти дибензальпроизводные желтого или оранжевого цвета дают в концентрированной серной кислоте интенсивно окрашенные растворы—красные или фиолетовые; они плохо растворимы в спирте и очень хорошо из него кристаллизуются.

При окислении циклических кетонов азотной кислотой или перманганатом калия происходит с разрывом кольца образование дикарбоновых кислот. Циклопентанон дает глутаровую, а циклогексанон—адипиновую кислоту.

Семикарбазон циклогексанона, т. пл. 155°; семикарбазон 2-метилциклогексанона, т. пл. 196°. Дибензальпроизводное циклопентанона, т. пл. 190°; циклогексанона—т. пл. 118°.

КАМФОРА $C_{10}H_{16}O$



Натуральная камфора—бесцветная, прозрачная зернистая кристаллическая масса с характерным запахом и жгучим, горьким и охлаждающим вкусом; т. пл. 175—176°; $[\alpha]_D^{20}$ от +44° до +44,5° (в спиртовом растворе). Очень плохо растворима в воде, чрезвычайно легко—в спирте, эфире, хлороформе и уксусной кислоте, легко—в скипидаре и жирных маслах. Камфора хорошо сублимируется.

Оксим камфоры, т. пл. 120°; *p*-нитрофенилгидразон, т. пл. 244°; семикарбазон, т. пл. 236—238°; *p*-бромфенилгидразон, т. пл. 101°.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

4 мл спиртового раствора, содержащего не свыше 1% камфоры, смешивают с 2 каплями 1-процентного спиртового раствора фурфурола и к смеси медленно, стараясь не шевельнуть пробы, приливают 2 мл концентрированной серной кислоты. Смесь окрашивается в чистый синий цвет. Эта реакция не совсем специфична; ее дает также и борнеол, но в последнем случае окраска имеет фиолетовый оттенок; ментол также дает в условиях реакции фиолетовую окраску, изменяющуюся затем в чисто синюю.

Получение оксима камфоры. 1 г камфоры растворяют в 10 мл спирта и приливают к нему раствор 1 г солянокислого гидроксиламина в 2 мл воды и раствор 1,6 г едкого натра в 4 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение одного часа, затем прибавляют 10 мл воды и 4,0 н. раствор соляной кислоты до кислой реакции. При стоянии выкристаллизуется около 1,0 г оксима, который отсасывают и промывают водой; т. пл. 120°. Реакция оксимирования, если только в исследуемой смеси отсутствуют другие карбонильные вещества, может быть использована и для количественного определения камфоры [20].

К 1 г камфоры, помещенному в колбу, снабженную обратным холодильником и соединенную с бюреткой, приливают 25 мл раствора солянокислого гидроксиламина (6 г солянокислого гидроксиламина, 10 мл воды и 90 мл спирта) и 1—2 капли 1-процентного раствора бромфенолового синего. Колбу нагревают на водяной бане и выделяющуюся соляную кислоту непрерывно оттитровывают 0,5 н. раствором едкого кали.

1 мл 0,5 н. раствора едкого кали соответствует 0,76 г камфоры. При определении камфоры оксимированием для связывания выделяющейся кислоты пригодны этаноламины [21].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ВИДЕ СЕМИКАРБАЗОНА [22]

0,2—0,3 г испытуемого вещества обрабатывают уксусной кислотой и приливают раствор 1,5 г солянокислого семикарбазида и 1,5 г ацетата натрия в смеси из 3 мл воды и 2 мл уксусной кислоты. Через 48 час. вливают еще 25 мл маточного раствора, оставшегося от семикарбазона камфоры, полученного в предыдущем опыте, фильтруют и высушивают при 40°. Содержание камфоры высчитывают, умножая вес семикарбазона на 0,76.

Описание объемного метода определения камфоры в лекарственных смесях см. [23].

СИНТЕТИЧЕСКАЯ КАМФОРА

По своим свойствам синтетическая камфора подобна натуральной. Отличие заключается в удельном вращении, которое у синтетической камфоры равняется $[\alpha]_D =$ от -2° до $+5^\circ$.

Реакции, позволяющие отличить синтетическую камфору от натуральной:

а) Натуральная камфора дает при осторожном нагревании со свежеприготовленным раствором ванилина в соляной кислоте (1 г ванилина в 100 г 25-процентной соляной кислоты) при 30° желтую, при 60° сине-зеленую и при 70—80° индигово-синюю окраску, сохраняющуюся после охлаждения в течение нескольких часов. Синтетическая камфора дает при этих температурах только желтую окраску [24]. Натуральная камфора, тщательно очищенная, разумеется, не должна давать этой реакции.

б) Если к раствору 0,1 г натуральной камфоры в 1 мл спирта прибавить 1,5 мл концентрированной серной кислоты, то смесь остается почти бесцветной и в свете кварцевой лампы кажется белой. Но такой же раствор синтетической камфоры окрашивается после добавления серной кислоты тотчас же в светло-желтый цвет с красной флуоресценцией; в свете кварцевой лампы смесь выглядит коричневато-оливковой. Борнеол при такой же обработке окрашивается в красный цвет, похожий на цвет бихромата, а в свете кварцевой лампы становится темным коричнево-оливковым.

ДИАЦЕТИЛ $C_4H_6O_2$

$CH_3COCOSCH_3$ М. в. 86,09

Диацетил представляет собой жидкость зеленовато-желтого цвета. Само вещество имеет хинонный запах, но в сильном разведении приобретает приятный аромат масла. Анализ диацетила подробно описывается, потому что небольшие его количества часто приходится определять в таких веществах, как животные масла, эфирные масла и т. п.

Диацетил имеет т. кип. 89,9°; при встряхивании с дымящей соляной кислотой полимеризуется в тример, представляющий собой белое кристаллическое вещество. Водные растворы тримера восстанавливают перманганат, соли серебра и раствор Фелинга. Если к раствору диацетила в бензоле, содержащем тиофен, прилить по стенке серной кислоты, то слой последней окрашивается в зеленый цвет [25].

ОТКРЫТИЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИАЦЕТИЛА

Диацетил превращают, действуя гидроксиламином, в диметилглиоксим и осаждают солями никеля. Количественное определение диацетила основано на этой же реакции.

Ход определения [26]. 2,0 мл 20-процентного раствора солянокислого гидроксиламина и 3,0 мл 10-процентного раствора хлорида

никеля (пересчитанного на NiCl_2) смешивают с 50 мл воды в конической колбе емкостью 150 мл и охлаждают до 0° . В трубочку для взвешивания по Преглю, вес которой известен, вливают пипеткой около 0,5 г диацетила так, чтобы жидкость не касалась шлифа, и снова взвешивают. Трубочку с навеской охлаждают в эфире, имеющем температуру -10° и переносят в коническую колбу. Трубку держат отвесно в отверстии колбы, осторожно освобождают пробку, находящуюся наверху, быстро ее вынимают и немедленно бросают в охлажденный раствор трубочку и пробку. Колбу закрывают резиновой пробкой, осторожно перемешивают, вращая колбу, до полного растворения диацетила, охлаждают еще в течение минуты и вливают сразу 2—3-кратное количество 20-процентного раствора аммиака, охлажденного до 0° , снова закрывают колбу, обернув пробку полоской фильтровальной бумаги, и хорошо перемешивают содержимое колбы. Смесь оставляют на 10 мин. при комнатной температуре, погружают в холодную водяную баню, которую медленно подогревают и затем держат 1,5 часа при 100° . После часового охлаждения во льду осадок переносят во взвешенный тигель для фильтрования, высушивают при $110-120^\circ$ и взвешивают.

ЛИТЕРАТУРА

1. Täufel K., Thaler H., Z. physiol. Chem., 212, 256 (1932).
2. Солонина А., Z. analyt. Chem., 55, 593 (1916).
3. Reddelien G., Ber., 45, 2904 (1912).
4. Bitto, Bela, Ann., 269, 377 (1892); Reizenstein, J. prakt. Chem., 81, 167 (1910).
5. Antenner J., Mitt. Lebensmittelunters, Hyg., 28, 305 (1937); Z. analyt. Chem., 116, 442 (1939).
6. Veibel M., Bull. soc. chim. Fr., (4) 41, 1410 (1927); Z. analyt. Chem., 89, 458 (1932).
7. Strache H., Monatsh., 12, 524 (1891); 13, 299 (1892).
8. Ellis G. W., J. Chem. Soc., 1927, 848; Z. analyt. Chem., 89, 457 (1932).
9. Smith, jun. W., Chem. News, 93, 83; Z. analyt. Chem., 46, 59 (1907).
10. Stillmann R. C., Red R. M., Perfumery Ess. Oil. Rec., 23, 278 (1932); Z. analyt. Chem., 97, 50 (1934).
11. Bitto, Bela, Ann., 267, 372 (1892).
12. Stock A., диссертация, Берлин, 1899; Blumenthal F., Neuberg C., Z. analyt. Chem., 40, 188 (1901).
13. Malerba, Z. analyt. Chem., 37, 690 (1898); Ann. Chim. Farmak., 21, 14 (1889).
14. Penzoldt, Z. analyt. Chem., 24, 147 (1885).
15. Adams C. A., Nichols, Z. analyt. Chem., 89, 370 (1932).
16. Antenner J., Mitt. Lebensmittelunters Hyg., 28, 303 (1937); Z. analyt. Chem., 116, 442 (1939).
17. Krajcinowić M., Chemiker-Ztg., 55, 894 (1931); Z. analyt. Chem., 89, 369 (1932).
18. Stamm H., Z. Angew. Chem., 47, 791 (1934).
19. Bäckström L. J., Z. analyt. Chem., 123, 96 (1942).
20. Царев М. В., Фармация, 1941, 22.
21. Desseigne, Bull. soc. chim. Fr., 12, 967 (1945).
22. Zeiger G., J. Soc. Chem. Ind., 43B, 807 (1929).
23. Schulek, Wolstadt, Z. analyt. Chem., 104, 183 (1936).
24. Bohrisch, Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 55, 1003 (1914).
25. Sachs, Röhrner, Ber., 35, 3311 (1902).
26. Schmalfuss H., Rethorn H., Z. Unters. Lebensmittel., 70, 239 (1935).

Глава XI

СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ КАРБОКСИЛЬНУЮ ГРУППУ; ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Органические кислоты характеризуются присутствием карбоксильной группы $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$ *. Однако следует помнить, что кислотные свойства соединения не всегда связаны с обязательным присутствием карбоксильной группы; существует ряд соединений, имеющих гидроксильные группы, которые также проявляют кислотные свойства, что обусловливается особенностями строения. К таким соединениям относятся, например, пикриновая кислота, некоторые оксилактоны и т. д. На это обстоятельство следует обращать внимание при исследовании веществ, показывающих кислотные свойства.

В дальнейшем описании кислоты классифицируются прежде всего на группы алифатических и ароматических кислот; каждая из этих групп в свою очередь подразделяется на подгруппы одноосновных и многоосновных кислот, насыщенных и ненасыщенных; ■ заключение приводятся кислоты, ■ молекуле которых помимо карбоксильной группы имеются и другие функциональные группы. С аналитической точки зрения кислоты независимо от принадлежности их к алифатическому или ароматическому ряду делятся также на летучие и нелетучие с водяным паром.

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ КИСЛОТ

ОБРАЗОВАНИЕ СОЛЕЙ

Растворимые в воде органические кислоты могут быть обнаружены по кислой реакции на лакмус, а также по их способности образовывать соли. Нерастворимые в воде кислоты могут быть превращены в растворимые в воде соли при действии растворов гидроокисей и карбонатов щелочных металлов и аммиака. Особенно целесообразно пользоваться растворами аммиака, так как аммонийные соли легко могут быть получены в чистом виде при простом выпаривании на водяной бане раствора кислоты в водном аммиаке. Однако такой прием получения аммонийных солей пригоден только для достаточно сильных кислот. В противном случае при нагревании водного раствора вследствие гидролиза аммонийной соли теряется часть аммиака. Аммонийная соль органической кислоты может быть превращена в нерастворимую или малорастворимую кристаллическую соль тяжелого металла при действии растворов солей соответствующих металлов.

Существует и другой путь получения аммонийных солей. Кислоту растворяют в безводном эфире или бензоле и пропускают в этот раствор ток сухого газообразного аммиака. Если исследуемое вещество представляет собой истинную кислоту, т. е. содержит карбоксильную группу, то из раствора выпадает ее нерастворимая аммонийная соль. Псевдокислоты и соединения, изомерирующие в кислоты только в водных растворах, не дают аммонийных солей.

* О строении карбоксильной группы см. [1].

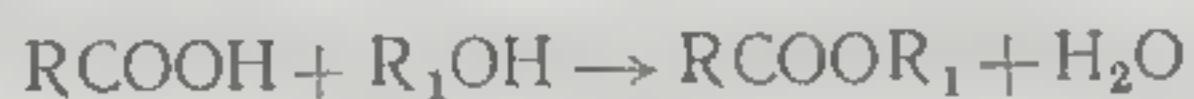
Такой прием позволяет приготовить аммонийные соли и слабых кислот, однако последние могут разложиться далее при высушивании, выделяя аммиак и свободную кислоту. Трудно даже предположить возможность существования какого-то единого метода получения солей для всех без исключения карбоновых кислот, поэтому целесообразнее в каждом отдельном случае подбирать условия их приготовления на ряде предварительных опытов.

Растворимые в воде соли тяжелых металлов и достаточно сильных кислот получают при кипячении раствора этих кислот с окислами соответствующих металлов, например с окисью цинка, окисью свинца и т. д. Из водного раствора, отфильтрованного от избытка окисла, постепенно выкристаллизовываются соли карбоновых кислот.

ОБРАЗОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Получение метиловых и этиловых эфиров из кислоты и спирта. Для аналитических целей часто используется способность карбоксильной группы замещать водород на остаток метилового или этилового спирта с образованием сложного эфира.

Реакция образования сложного эфира, сопровождающаяся выделением воды, ускоряется в присутствии хлористого водорода или серной кислоты



Исследуемую карбоновую кислоту растворяют в пяти- или десятикратном количестве абсолютного метилового или этилового спирта, содержащего 3—5% сухого хлористого водорода, и кипятят с обратным холодильником в течение 2—3 час. Затем отгоняют основную массу спирта, обрабатывают остаток раствором соды, взятым в избытке, и извлекают сложный эфир диэтиловым эфиром. Эфирную вытяжку высушивают над хлористым кальцием или обезвоженным сульфатом натрия, фильтруют и отгоняют от нее эфир.

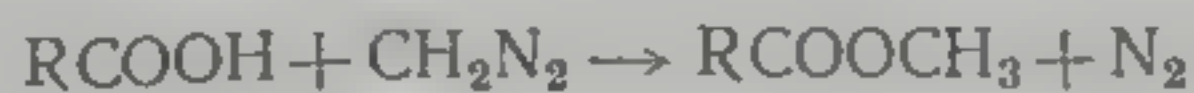
Можно этерифицировать кислоты и несколько иначе, а именно, пропуская ток сухого хлористого водорода в раствор или суспензию кислоты в абсолютном спирте при нагревании с обратным холодильником до кипения, а также применяя вместо 3—5-процентного спиртового раствора хлористого водорода 3—5-процентный раствор серной кислоты в абсолютном спирте.

Дальнейшая переработка продукта этерификации производится совершенно так же, как и в случае применения хлористого водорода.

Превращение кислот в метиловые эфиры следует предпочесть превращению в этиловые эфиры, так как первые имеют более высокие температуры плавления и кристаллизуются лучше, чем этиловые эфиры.

Образование сложных эфиров может быть затруднено как особенностями строения карбоновой кислоты (пространственные трудности), так и побочными реакциями, например присоединением хлористого водорода по двойной связи, могущим иметь место в случае ненасыщенных кислот.

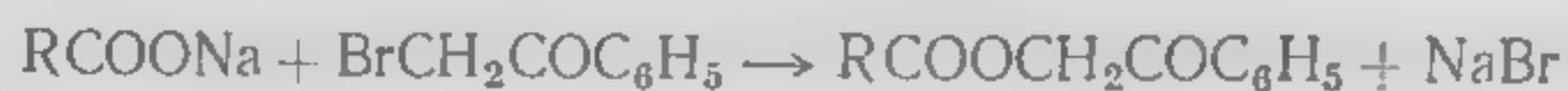
Получение метиловых эфиров при помощи диазометана. Во многих случаях удается легко получить метиловые эфиры, действуя на кислоты диазометаном.



Исследуемую кислоту, хорошо высушенную, растворяют или суспендируют в абсолютном эфире и прибавляют к ней эфирный раствор диазометана до тех пор, пока еще наблюдается выделение азота. Добавляют еще некоторый избыток диазометана, оставляют реакционную смесь стоять в течение ночи и разлагают затем водой не вошедший в реакцию диазометан. Весь метиловый эфир исследуемой кислоты находится в растворе этилового эфира, его промывают раствором соды, чтобы удалить остаток свободной кислоты, высушивают, фильтруют и отгоняют от него этиловый эфир.

Следует помнить о возможности реакции диазометана с гидроксильной группой и этиленовой связью. Так, например, фенолы дают с диазометаном простые метиловые эфиры, поэтому при действии диазометана на фенолкарбоновые кислоты, наряду с этерификацией карбоксильной группы, происходит и метилирование фенольного гидроксила и в результате получается метиловый эфир метоксилированной кислоты.

Получение фенациловых эфиров. Идентификация алифатических кислот часто удается в виде фенациловых эфиров. Под последним понимают эфиры ω -оксиацетофенонов. Их получают, действуя на исследуемую кислоту или ее соль ω -бромацетофеноном.



Особенно хорошие результаты благодаря высокой кристаллизационной способности дает во многих случаях *p*-бромфенацилбромид. Кислоту обрабатывают содой почти до нейтральной реакции и к ее водному раствору добавляют вычисленное количество *p*-бромфенацилбромида, растворенного в 95-процентном спирте. Иногда смесь приходится нагревать в течение часа на водяной бане. Большей частью при охлаждении сразу выпадает кристаллический осадок *p*-бромфенацилового эфира. Его отсасывают и перекристаллизовывают из 95-процентного спирта. Иногда смеси кислот удается разделить путем дробной кристаллизации их фенациловых эфиров.

РАЗДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПРИ ПОМОЩИ ПЕРЕГОНКИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Из наиболее распространенных кислот летучи с водяным паром: муравьиная, уксусная и другие алифатические кислоты до C_{10} , бензойная, салициловая и коричная кислоты. Летучесть с водяным паром падает по мере увеличения молекулярного веса, и поэтому кислоты можно разделить на легко летучие, трудно летучие и совершенно не перегоняющиеся с водяным паром.

Лауриновая кислота $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ трудно летуча, и ее можно обнаружить в дестилляте только после длительной перегонки. Свободные органические кислоты подвергаются непосредственно перегонке с паром, соли органических кислот предварительно подкисляют фосфорной кислотой. Перегонку с водяным паром ведут таким образом, что сначала отгоняют измеренное количество дестиллята, например 300 мл, затем меняют приемник и отгоняют дальнейшие 100 мл. В первой и второй фракциях определяют содержание кислоты, титруя раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Если вторая фракция содержит кислоту, то собирают еще 100 мл дестиллята и поступают так до тех пор, пока в дестилляте не будут обнаружены лишь незначительные следы кислоты.

ОТДЕЛЕНИЕ КИСЛОТ ОТ СПИРТОВ, ФЕНОЛОВ, ОСНОВАНИЙ И УГЛЕВОДОРОДОВ

Часто при исследовании смесей органических веществ возникает задача отделения кислот от соединений других классов. Кислоты при действии карбоната натрия дают натриевые соли органических кислот, почти всегда растворимые в воде. Чтобы отделить кислоты, исследуемую смесь растворяют в эфире и встряхивают эфирный раствор с раствором карбоната натрия; кислота при этом переходит в виде соли в водный раствор. Фенолы, углеводороды, спирты и другие нейтральные вещества, а также основания остаются в эфирном растворе. Свободные кислоты можно выделить из натриевых солей, действуя минеральной кислотой, а затем подвергнуть их дальнейшему исследованию. Фенолы от углеводородов и оснований отделяют, встряхивая эфирный раствор с растворами едкого кали или натра. Основания извлекают разбавленными минеральными кислотами после удаления фенолов; после такой обработки в эфирном растворе остаются только спирты и углеводороды.

В это
ческие к
практич
нормаль
приведен

н-Валериано
Изова
н-Капроно
Гептанов
н-Октанов

н-Нонанов
н-Деканов

н-Ундекан

н-Додекан

н-Тетрадек

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$

н-Гексадек

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$

н-Октадека

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$

Эйкозанов

Докозанов

Лигноцери

Церотинов

Мелиссино

Нео
кислоты
эфиры, а
ских сво
характер
от коли
на прак
условны
ми. Эти
практич
лой гру
родные

АЛИФАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ (ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ)

В этом разделе рассматриваются насыщенные и ненасыщенные алифатические кислоты, входящие в состав природных жиров; анализ их имеет большое практическое значение. За исключением кислоты C_5 все эти кислоты имеют нормальное строение. Физические и химические свойства отдельных кислот приведены в табл. 23.

Таблица 23

Наиболее распространенные насыщенные жирные кислоты

Кислота	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d
<i>n</i> -Валериановая $C_5H_{10}O_2$	-34,5	185,4	0,9397 (19,1)
Изовалериановая $C_5H_{10}O_2$	-37,6	175	0,9332 (17)
<i>n</i> -Капроновая $C_6H_{12}O_2$	-3,9	204,0—204,5	0,9289 (20)
Гептановая, энантовая $C_7H_{14}O_2$	-10,5	222,4	0,9183 (20)
<i>n</i> -Октановая, каприловая $C_8H_{16}O_2$	16,0—16,5	236—237	0,9139 (20)
		123,5—124,3 (10 мм)	
<i>n</i> -Нонановая, пеларгоновая $C_9H_{18}O_2$	12,5	253—254	0,9068 (18)
<i>n</i> -Декановая, каприновая $C_{10}H_{20}O_2$	30, иглы	267—269,	0,8858 (50)
		170 при 25 мм	
<i>n</i> -Ундекановая $C_{11}H_{22}O_2$	25,5, чешуйчатые кристаллы	212,5 при 100 мм	—
		168 » 18 »	
<i>n</i> -Додекановая, лауриновая $C_{12}H_{24}O_2$	44, иглы	176 » 15 »	—
<i>n</i> -Тетрадекановая, миристиновая $C_{14}H_{28}O_2$	53,8, листочки	199 » 16 »	—
<i>n</i> -Гексадекановая, пальмитиновая $C_{16}H_{32}O_2$	62, кристаллические чешуйки	215 » 15 »	—
<i>n</i> -Октадекановая, стеариновая $C_{18}H_{36}O_2$	69,2, листочки	232 » 15 »	—
Эйкозановая, арахиновая $C_{20}H_{40}O_2$	77, маленькие листочки	328 (с разложением)	—
Докозановая, бегеновая $C_{22}H_{44}O_2$	84, иглы	306 при 60 мм	—
Лигноцериновая $C_{24}H_{48}O_2$	80,5	—	—
Церотиновая $C_{26}H_{52}O_2$	77,7—78	—	—
Мелиссиновая $C_{30}H_{60}O_2$	90—91, чешуйки с шелковистым блеском	—	—

Неоднократно делались попытки выделить из подобных смесей отдельные кислоты и идентифицировать их в виде производных, таких как сложные эфиры, амиды, соли и т. д. Но незначительная разница в физических и химических свойствах этих производных, так же как и самих кислот, не позволяет характеризовать их достаточно убедительно и с требуемой точностью. Поэтому от количественного разделения кислот, имеющих близкий молекулярный вес, на практике отказались и для их характеристики введены многочисленные условные показатели в виде «чисел», определяемых соответствующими методами. Эти числа в большинстве случаев по своей точности вполне удовлетворяют практическим требованиям. Часто такие числа указывают на содержание целой группы соединений подобного строения, например иодные числа, водородные числа, родановые числа и диеновые числа, указывающие содержание

ненасыщенных кислот. Если иногда и удастся в строго соблюдаемых условиях определить содержание отдельных кислот, то все-таки полученные результаты нельзя расценивать иначе как относительные; но и такое определение, несмотря на всю его условность, дает представление о составе исследуемой смеси жирных кислот.

Молекулярный вес кислоты может быть определен на основании числа нейтрализации или кислотного числа (Ч. Н., К. Ч.), которое равно количеству миллиграммов едкого кали, израсходованного на нейтрализацию 1 г кислоты или смеси кислот. Чтобы вычислить молекулярный вес (м. в.), пользуются следующей формулой:

$$\text{М. в.} = \frac{56104}{\text{Ч. Н.}}$$

Для смесей кислот по числу нейтрализации вычисляют средний молекулярный вес. Такое определение часто применяется при анализе жиров и служит целям выяснения количества низкомолекулярных кислот, содержащихся в жирах.

Так как в жирах кислоты находятся частью в свободном виде, а частью в виде эфиров глицерина, то для вычисления среднего молекулярного веса всех кислот пользуются числом омыления, сокращенно Ч. О. Под числом омыления понимают количество миллиграммов едкого кали, израсходованных на нейтрализацию всех кислот, как свободных, так и присутствующих в виде эфиров глицерина, содержащихся в 1 г жира.

Число омыления. Навеску испытуемого жира (1,5—2,0 г) помещают в колбу из стойкого по отношению к щелочам стекла емкостью 150 мл. Колбу предварительно обрабатывают при кипячении 2—3 раза раствором щелочи. К навеске жира приливают точно измеренные 25 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого кали и нагревают с обратным холодильником на водяной бане до слабого кипения, постоянно перемешивая раствор. Нагревание прекращают, когда раствор станет совершенно прозрачным. Обычно бывает достаточно получения сового нагревания. Необходимо следить, чтобы жидкость при перемешивании не попала на пробку или в холодильник. К еще горячей жидкости прибавляют 1 мл 1-процентного раствора фенолфталеина и титруют избыток щелочи 0,5 н. раствором соляной кислоты. Чтобы установить титр спиртового 0,5 н. раствора едкого кали, ставят контрольный опыт с 25 мл раствора щелочи при получасовом нагревании. Разность между двумя титрованиями указывает на количество щелочи, израсходованной на нейтрализацию всех жирных кислот, присутствующих в исследуемом жире. Число омыления находят, пересчитывая результаты на 1 г жира: средний молекулярный вес кислот вычисляют по приведенной выше формуле.

$$\text{Число омыления} = \frac{\text{Миллилитры 0,5 н. раствора КОН} \cdot 28,052}{\text{Навеска жира в граммах}}$$

Определение числа омыления по способу Винклера [2]. В широкогорлую колбу емкостью 100 мл помещают точную навеску масла (около 1,5 г) и растворяют ее, умеренно нагревая, в 10 мл чистого пропилового спирта.

В растворе распыляют около 0,01 г фенолфталеина и из бюретки для точного титрования приливают по каплям титрованный раствор едкого кали (см. ниже) только до появления розовой окраски. Это титрование служит для вычисления кислотного числа масла. Приливают далее раствор едкого кали так, чтобы общее количество его составляло 20 мл. Объем раствора в бюретке отсчитывают после 2—3-минутного ожидания. Колбочку закрывают крышкой от фарфорового тигля и нагревают на паровой бане в течение 10—15 мин. Снова всыпают фенолфталеин (0,01—0,02 г) и заканчивают определение титрованием 0,5 н. раствором соляной кислоты.

Для установки титра раствора едкого кали ставят в тех же условиях контрольный опыт. При вычислении пользуются разницей титрования в контрольном опыте и основном определении.

Раствор едкого кали. Пропиловый спирт для приготовления раствора едкого кали очищают следующим образом. К 1 л продажного пропилового спирта добавляют 5 г едкого кали, оставляют, изредка перемешивая, на несколько дней, а затем спирт перегоняют. К литру очищенного пропилового спирта прибавляют 30—35 г чистейшего едкого кали и оставляют стоять 2—3 дня. За это время щелочь должна раствориться (примешанный к ней карбонат калия остается в осадке). Раствор быстро фильтруют через ватный тампон прямо в склянку для хранения. Полученный приблизительно 0,5 н. раствор совершенно бесцветен и таким сохраняется в течение долгого времени.

Приготовление 0,5 н. раствора едкого кали в этиловом спирте. К 1 200 мл этилового спирта приливают раствор 2 г нитрата серебра в 5 мл воды. После перемешивания добавляют охлажденный раствор 5 г едкого кали в 25 мл этилового спирта, приготовленный при нагревании. После осаждения окиси серебра спирт фильтруют и перегоняют. В 20 мл воды растворяют около 35 г едкого кали и разбавляют этот раствор очищенным, как указано выше, этиловым спиртом до литра. После однодневного стояния раствор возможно быстро декантируют от осадка в склянку коричневого стекла, закрывающуюся резиновой пробкой.

Большое влияние на ход омыления оказывает характер спирта, применяемого для приготовления раствора щелочи. Растворы щелочи в метиловом спирте омыляют сложные эфиры очень медленно, и даже для легко омыляемых жиров время реакции приходится иногда удлинять до 3—4 час., а количественного омыления трудно омыляемых жиров или восков за практически приемлемый период времени вообще достичь не удастся.

Омыление в этиловом спирте почти во всех случаях заканчивается в течение 30 мин. Омыление растворами щелочи в пропиловом спирте заканчивается уже за 15 мин.

Вместо чистого этилового спирта вполне возможно применять спирт, денатурированный метиловым спиртом [3]. Такой спирт предварительно очищают кипячением с обратным холодильником, добавив 5 г едкого кали на литр спирта; затем спирт перегоняют.

Разработан полумикрометод определения числа омыления с применением смешанного индикатора [4].

Определение числа нейтрализации (кислотного числа). Точно взвешенное количество смеси кислот растворяют в смеси равных объемов абсолютного спирта и эфира, предварительно нейтрализованной 0,1 н. раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина, и титруют 0,1 н. раствором едкого кали до появления розовой окраски.

Число нейтрализации вычисляют по следующей формуле:

$$\text{ч. н.} = \frac{\text{Миллилитры 0,1 н. раствора едкого кали} \cdot 5,61}{\text{Навеска жира в граммах}}$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ИХ ГРУПП

РАЗДЕЛЕНИЕ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ КИСЛОТ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ЖИРОВ

Кислоты, твердые при обычной температуре, дают свинцовые соли, нерастворимые в обычных органических растворителях: эфире, бензоле, метиловом или этиловом спирте. Наоборот, свинцовые соли кислот, жидких при

обычной температуре, растворимы во всех перечисленных растворителях. Так как в большинстве случаев твердые кислоты представляют собой насыщенные кислоты, как, например, стеариновая, пальмитиновая, а жидкие являются ненасыщенными, подобно олеиновой, линоленовой и линолевой кислотам, то превращение кислот в их свинцовые соли может быть использовано как метод разделения предельных и непредельных кислот.

Не следует, однако, забывать, что существуют также и ненасыщенные твердые кислоты, такие, например, как эруковая кислота природного происхождения, элаидиновая кислота, получаемая изомеризацией жидких кислот, или, наконец, изоолеиновые кислоты, образующиеся при отверждении жидких жиров. Если в исследуемой смеси присутствуют подобные кислоты, то разделение насыщенных и ненасыщенных кислот через свинцовые соли становится невозможным (см. стр. 220). Вместо свинцовых солей для разделения кислот применяют также и соли лития или таллия.

Разделение твердых и жидких жирных кислот в виде свинцовых солей. 1,0—1,5 г жирных кислот, выделенных из жира, растворяют в стакане в 50 мл 95-процентного горячего спирта и приливают к ним раствор 1,5 г ацетата свинца в 50 мл 95-процентного спирта. Дают смеси медленно охладиться и оставляют на ночь при температуре 15°. За это время оседают свинцовые соли твердых кислот: делают пробу на полноту осаждения кислот; прозрачный раствор не должен давать осадка после добавления нескольких миллилитров раствора ацетата свинца. Осадок отфильтровывают и промывают 95-процентным спиртом до тех пор, пока фильтрат не будет давать лишь слабую муть при разбавлении водой; затем смывают осадок при помощи 100 мл спирта обратно в стакан. Чтобы очистить свинцовые соли, их нагревают до кипения с 0,5 мл уксусной кислоты, охлаждают, фильтруют и промывают снова 95-процентным спиртом. Фильтр со всем содержимым снова переносят в стакан, разлагают свинцовую соль разбавленной азотной кислотой, добавляют этиловый эфир и переносят всю смесь без потерь в делительную воронку. Эфирный раствор жирных кислот промывают водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому, высушивают над безводным сульфатом натрия и после фильтрования отгоняют эфир. Вес осадка равен количеству твердых жирных кислот, присутствовавших во взятой навеске.

Все спиртовые фильтраты собирают вместе, отгоняют спирт, остаток разлагают разбавленной азотной кислотой и извлекают кислоты эфиром. После высушивания над безводным сульфатом натрия отгоняют эфир и взвешивают остаток, который представляет собой присутствовавшие в навеске жидкие кислоты.

Разделение твердых и жидких жирных кислот в виде таллиевых солей. 0,5—1,0 г смеси жирных кислот растворяют в 50 мл 96-процентного спирта и нейтрализуют спиртовым 0,1—0,5 н. раствором едкого кали, затем разбавляют 125 мл спирта и 65 мл воды, после чего прибавляют 35 мл 4-процентного раствора сульфата таллия (I).

Таллиевые соли твердых кислот выпадают в виде осадка; их собирают на фильтре и промывают небольшим количеством спирта, содержащим несколько капель раствора сульфата таллия (I). Таллиевую соль разлагают разбавленной серной кислотой и свободные кислоты извлекают эфиром; эфирный раствор высушивают над безводным сульфатом натрия и взвешивают остаток после отгонки эфира. Этот остаток представляет собой твердые кислоты. От всех спиртовых фильтратов, собранных вместе, отгоняют спирт и остаток разлагают разбавленной серной кислотой; выделяющиеся при этом жидкие кислоты извлекают эфиром. Эфирный раствор точно так же высушивают, эфир отгоняют и взвешивают остаток, который соответствует количеству содержащихся в навеске жидких кислот.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ НАСЫЩЕННЫХ

Содержание ненасыщенных кислот, присутствующих в смеси с насыщенными, вычисляют на основании иодного, водородного или роданового чисел.

В исследовании жиров особое место занимает определение роданового числа; жирные кислоты с несколькими кратными связями не всегда присоединяют родан в количестве, отвечающем всем присутствующим в кислотах этиленовым связям. Олеиновая кислота присоединяет молекулу брома и молекулу родана, линолевая кислота присоединяет 2 молекулы брома, но только 1 молекулу родана. Такое расхождение между иодным и родановым числами позволяет вычислить содержание олеиновой и линолевой кислот, находящихся в смесях с насыщенными кислотами. Для вычисления даются соответствующие формулы.

Линолевая кислота присоединяет 3 молекулы брома и только 2 молекулы родана. Для этого случая приводятся специальные формулы расчета.

Смеси кислот, не содержащие линоленовой кислоты. Иодное число олеиновой кислоты (О.) = 89,9; иодное число линолевой кислоты (Л.) = 181,1; родановое число линолевой кислоты = 90,6; эти числа для насыщенных кислот (Н.) равны нулю.

$$\begin{aligned} 1) \quad & \text{Н.} + \text{О.} + \text{Л.} = 100, \\ 2) \quad & \frac{89,9}{100} \cdot \text{О.} + \frac{181,1}{100} \cdot \text{Л.} = \text{И. Ч.}, \\ 3) \quad & \frac{89,9}{100} \cdot \text{О.} + \frac{90,6}{100} \cdot \text{Л.} = \text{Р. Ч.} \end{aligned}$$

После соответствующих преобразований имеем:

$$\begin{aligned} \text{Н.} &= 100 - 1,108 \cdot \text{Р. Ч.} = 1,108 (90,25 - \text{Р. Ч.}), \\ \text{О.} &= 1,112 (2 \text{ Р. Ч.} - \text{И. Ч.}), \\ \text{Л.} &= 1,104 (\text{И. Ч.} - \text{Р. Ч.}) \end{aligned}$$

Смеси кислот, содержащие линоленовую кислоту. Количество насыщенных кислот определяется по методу Бертрама (стр. 222). «Ле» обозначает линоленовую кислоту.

$$\begin{aligned} \text{Н.} + \text{О.} + \text{Л.} + \text{Ле} &= 100, \\ \text{О.} + 2\text{Л.} + 3\text{Ле} &= \frac{100}{90,6} \text{ И. Ч.}, \\ \text{О.} + \text{Л.} + 2\text{Ле} &= \frac{100}{90,6} \cdot \text{Р. Ч.} \end{aligned}$$

Отсюда можно вывести в округленных числах следующие равенства, позволяющие вычислить содержание отдельных кислот:

$$\begin{aligned} \text{О.} &= (100 - \text{Н.}) - 1,104 (\text{И. Ч.} - \text{Р. Ч.}), \\ \text{Л.} &= (100 - \text{Н.}) - 1,104 (2 \text{ Р. Ч.} - \text{И. Ч.}), \\ \text{Ле} &= -(100 - \text{Н.} + 1,104 \cdot \text{Р. Ч.}). \end{aligned}$$

Те же равенства, выраженные точно, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \text{Н.} + \text{О.} + \text{Л.} + \text{Ле} &= 100, \\ 89,93 \text{ О.} + 181,113 \text{ Л.} + 273,7 \text{ Ле} &= 100 \text{ И. Ч.}, \\ 89,93 \text{ О.} + 90,57 \text{ Л.} + 182,46 \text{ Ле} &= 100 \text{ Р. Ч.}, \end{aligned}$$

или соответственно

$$\begin{aligned} \text{О.} &= \frac{1}{8322} [-9317 \text{ И. Ч.} + 9122 \text{ Р. Ч.} + 8321 (100 - \text{Н.})], \\ \text{Л.} &= \frac{1}{8322} [+9253 \text{ И. Ч.} - 129 \text{ Р. Ч.} - 91,24 (100 - \text{Н.})], \\ \text{Ле} &= \frac{1}{8322} [-64 \text{ И. Ч.} + 8993 \text{ Р. Ч.} - 90,57 (100 - \text{Н.})]. \end{aligned}$$

РАЗДЕЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ И НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПО МЕТОДУ БРОМИРОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Этот метод основан на этерификации испытуемой смеси жирных кислот этиловым спиртом и на последующем бромировании полученных сложных эфиров.

При бромировании эфиры насыщенных кислот остаются неизменными, в то время как эфиры ненасыщенных кислот присоединяют 2, 4 или 6 атомов брома, превращаясь в бромированные эфиры.

При перегонке под уменьшенным давлением (ниже 4 мм) удается без остатка отогнать эфиры насыщенных кислот, не вызывая разложения бромированных эфиров. Остаток последних растворяют в спирте и дебромируют, действуя цинком. Таким путем получают обратно ненасыщенные кислоты и тем самым добиваются разделения кислот на насыщенные и ненасыщенные. Однако следует обратить внимание на то, что при бромировании и дебромировании иногда происходит превращение ненасыщенных кислот в геометрически изомерные формы.

Приготовление сложных эфиров. Около 50 г смеси жирных кислот растворяют в 250 мл абсолютного спирта, добавляют к раствору 10—20 капель серной кислоты и нагревают до кипения на водяной бане с обратным холодильником в течение 1—2 час. По охлаждении разбавляют водой, извлекают смесь сложных эфиров этиловым эфиром, высушивают эфирный раствор сульфатом натрия, фильтруют и отгоняют полностью этиловый эфир.

Бромирование. Для бромирования применяют не меньше 10—15 г сложного эфира. Это количество должно быть тем больше, чем больше предполагается делать далее контрольных анализов. Сложный эфир растворяют в этиловом или петролейном эфире и охлаждают в ледяной воде до 0° или лишь немного выше. При перемешивании к охлажденному раствору приливают по каплям бром. Количество брома, потребное на бромирование, вычисляют, умножив найденное предварительно иодное число испытуемого эфира на фактор

$$\frac{159,83}{253,84} = 0,63.$$

Обычно берут бром в количестве, несколько превышающем вычисленное. Бром можно отмеривать по объему, который равняется весу, разделенному на 3,1.

При бромировании достаточно чистых и слабоокрашенных образцов конец реакции бромирования легко обнаруживается по появлению светлорусной окраски; в других случаях присутствие свободного брома приходится устанавливать при помощи иодокрахмальной бумажки. По окончании приливания брома смесь оставляют стоять на холоду в течение 30 мин., отгоняют растворитель в токе углекислоты, нагревая на водяной бане, а остаток промывают сначала раствором бикарбоната, а затем водой и высушивают в сушильном шкафу в токе углекислоты или в вакуумэксикаторе над подогретым маслом. Богатые бромом продукты бромирования высоконенасыщенных кислот (содержавших несколько кратных связей) претерпевают при нагревании частичное разложение.

Если в исследуемой смеси присутствуют подобные кислоты, то большую часть продуктов их бромирования полезно отделить еще до перегонки, что легко удается при условии изменения порядка предыдущих операций. Смесь свободных кислот сначала бромируют и полибромиды сильно ненасыщенных кислот удаляют, растворив продукт бромирования в петролейном эфире, в котором эти бромиды нерастворимы. При этом нацело удаляются гекса- и полибромиды, тетрабромиды же частично остаются в растворе; насыщенные кислоты и бромированные кислоты после удаления петролейного эфира этерифицируются спиртом в присутствии небольшого количества бромистоводородной кислоты.

Перегонка
большее 4—5
нии 1—1,5 см
ром и капилл
ному разложе
дать в резуль
новую кислот
стеароловую
с высокоприм
ся излишним.
точно хороше
шее 4 мм рту
эвакуируют,
во время пере
боре не повы
пят при темп
бромированн
ся при исслед
нается разло
ариновой кис
лового эфира
перегонки, п
молекулярны
рее, к концу
Пользоваться
насыщенных
в парах. Пр
и содержит
сумма их ве
лать вывод,
исходило.

Деброми
их эфирам,
слабокислой
творе солян
является пр
остаток про
тельно выс
вании всегд
при действи
должен име
предпочита
10 г бр
цинка, при
кислоты с т
смесь нагре
читься в те
ряются сп
извлекают
ток. Если
мое больш
случае дес
насыщенн
ходимо, г
ное число

Перегонка. Перегонку ведут из колбы Кляйзена, имеющей диаметр самое большее 4—5 см и горло длиной 10—12 см, с низкоприпаиваемой—на расстоянии 1—1,5 см от шара колбы—отводной трубкой; колба снабжена термометром и капилляром. Применение колбы большего размера приводит к частичному разложению бромированного эфира; дибромид олеиновой кислоты может дать в результате отщепления 1 молекулы бромистого водорода монобромолеиновую кислоту, а в результате отщепления 2 молекул бромистого водорода—стеароловую кислоту. В качестве приемника пользуются перегонной колбой с высокоприпаиваемой отводной трубкой. Промежуточный холодильник является излишним. Главное внимание должно быть направлено на получение достаточно хорошего вакуума; давление не должно превышать 2—3 мм, самое большее 4 мм ртутного столба. Воздух из прибора вытесняют углекислотой, прибор эвакуируют, нагревают масляную баню для подогрева колбы и пропускают во время перегонки углекислоту, но в таком количестве, чтобы давление в приборе не повышалось. Эфиры насыщенных кислот в указанных условиях кипят при температурах значительно более низких, чем температура кипения бромированных эфиров тех ненасыщенных кислот, с которыми можно встретиться при исследовании жиров, а также ниже тех температур, при которых начинается разложение продуктов бромирования. Например, этиловый эфир стеариновой кислоты кипит при 2 мм при 172°, в то время как разложение этилового эфира дибромостеариновой кислоты начинается лишь при 190°. Во время перегонки, по мере того как начинают перегоняться эфиры более высокомолекулярных кислот, температура паров повышается, притом сначала быстрее, к концу перегонки медленнее. Перегонка 20 г эфиров длится около 30 мин. Пользоваться большими навесками не рекомендуется. Конец отгонки эфиров насыщенных кислот определяется очень легко по падению температуры в парах. При правильно проведенном опыте дестиллят бывает бесцветным и содержит мало свободных кислот. Дестиллят и остаток взвешивают. Если сумма их весов совпадает с навеской, взятой для перегонки, то можно сделать вывод, что отщепления бромистого водорода во время перегонки не происходило.

Дебромирование. Бром, присоединенный к ненасыщенным кислотам или их эфирам, удается отщепить, действуя оловом или цинком в нейтральной или слабокислой спиртовой среде. Лучшие результаты дает цинк в спиртовом растворе соляной кислоты. Основным условием гладкого отщепления брома является предварительная подготовка бромированного продукта; с этой целью остаток промывают раствором бикарбоната, затем, разумеется, водой и тщательно высушивают. Если остаток не промыт бикарбонатом, то при дебромировании всегда возникают побочные реакции. Отщепление идет гладко лишь при действии чистого, не содержащего примесей металла; последний, кроме того, должен иметь достаточно большую поверхность. Поэтому для дебромирования предпочитают пользоваться легкоготавливаемым губчатым цинком.

10 г бромированного эфира нагревают до кипения с 15 мл спирта и 10 г цинка, приливая медленно по каплям 15 мл 5 н. спиртового раствора соляной кислоты с такой скоростью, чтобы все приливание закончилось за 20 мин. Затем смесь нагревают еще минут 20; в общей сложности вся реакция должна закончиться в течение часа. Реакционную смесь выливают в воду, в которой растворяются спирт, хлористый водород и цинковая соль; продукты дебромирования извлекают этиловым эфиром. Эфирные растворы выпаривают и взвешивают остаток. Если опыт был проведен правильно, то в остатке можно обнаружить самое большее лишь слабые следы брома (проба с окисью меди). В противном случае дебромирование приходится повторять. Дестиллят, содержащий эфиры насыщенных кислот, также испытывают на присутствие брома и, если необходимо, подвергают дебромированию, после чего определяют в нем иодное число.

В смесях кислот, содержащих меньше 50% ненасыщенных кислот, иодное число дистиллята не должно превышать 4; это указывает, что с эфирами насыщенных кислот увлекается при перегонке не больше 4% ненасыщенных эфиров или их бромидов; примерно такое же количество эфиров насыщенных кислот удерживается в остатке. Если качественный состав смеси жирных кислот точно известен, то по количеству дистиллята и остатка и по иодным числам обеих фракций удастся еще точнее, до 0,5%, вычислить содержание насыщенных и ненасыщенных кислот в исходной смеси. Менее гладко протекает разгонка смесей, в которых преобладают ненасыщенные кислоты. В таких случаях, чтобы достичь более резкого отделения при перегонке, к бромированной смеси эфиров прибавляют взвешенное количество (например, равный вес) эфира насыщенной кислоты—стеариновой или смеси эфиров насыщенных кислот. Это количество потом вычитают из найденного веса дистиллята.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ, НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ НАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ ПО БЕРТРАМУ [6]

Метод основан на выделении насыщенных кислот после разложения присутствующих в смеси ненасыщенных кислот перманганатом калия. Насыщенные кислоты осаждают в виде магниевых солей, из которых затем выделяют свободные кислоты и определяют их количество по весу.

Ход определения. Навеску жирных кислот (около 5,0 г) нейтрализуют в водном растворе едким кали, добавляют 5 мл раствора едкого кали и разбавляют смесь до 200 мл. К щелочному раствору приливают при охлаждении раствор 30 г перманганата калия в 650 мл воды, следя за тем, чтобы температура не повышалась выше 25°. Раствор должен оставаться окрашенным в фиолетовый цвет, в противном случае добавляют еще перманганата. Смесь хорошо перемешивают и оставляют стоять в течение ночи, затем обесцвечивают, добавив разбавленную серную кислоту и концентрированный раствор бисульфита натрия, нагревают, не доводя до кипения, до тех пор, пока не растворится вся двуокись марганца и не отделится совершенно прозрачный слой жирных кислот. Последние извлекают петролейным эфиром (пределы кипения 40—60°), раствор в петролейном эфире промывают три раза водой, фильтруют (в случае необходимости) и отгоняют петролейный эфир.

Остаток растворяют в 200 мл воды, прибавляют к раствору в присутствии небольшого количества аммиака 30 мл 10-процентного раствора хлорида аммония и осаждают кислоты из горячего раствора, действуя избытком сульфата магния. После короткого кипячения по охлаждению отфильтровывают осадок через складчатый фильтр и промывают его, фильтр вместе с осадком обрабатывают в колбе разбавленной серной кислотой и снова, как указано выше, осаждают, добавив аммиак, растворы хлорида аммония и сульфата магния. Полученный вторично осадок вместе с фильтром кипятят в колбе с обратным холодильником в растворе разбавленной серной кислоты в течение короткого времени и по охлаждении извлекают петролейным эфиром. Раствор в петролейном эфире промывают водой и фильтруют. Остаток, полученный после отгонки петролейного эфира, высушенный до постоянного веса, представляет собой чистые, нерастворимые в воде насыщенные жирные кислоты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ, РАСТВОРИМЫХ И НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ НАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Кислоты, перегоняющиеся с водяным паром, можно разделить на растворимые и нерастворимые в воде. К первым принадлежит масляная кислота, ко вторым—главным образом капроновая, каприловая и каприновая кислоты.

Но так как по-
конечно, такое
приближенный
при строгом
навески и раз
предварительн
рине, получае
слотой и подв
паром в при
ске [7], разм
строго соблю
в колбу, охл
На фильтре с
ряющиеся в
находятся все
рые определя
миллилитров
израсходован
мых кислот, г
значается ка
(Ч.Р.М.). Ко
раствора едк
на титровани
значается ка
Соотношение
характеристи
например жи
Ход о
вотного жира
глицерина и
раствора едк
300 мл из с
голом огне
полученное
лой прокипя
который дол
и иметь ли
прибавляют
серной кисл
серной кисл
порошок пе
перегонку.
ками, отве
заранее отр
за 19—21 м
ком холодн
пературу 20
удаляют и з
Старая
щую темпер
Через 5 ми
на поверхн
стеклянной
сильного
8 см долже

Но так как последние не являются абсолютно нерастворимыми в воде, то, конечно, такое разделение приходится рассматривать не как точный, а лишь как приближенный метод определения, дающий сравнимые результаты только при строгом соблюдении всех условий его выполнения, т. е. величины навески и размеров применяемого прибора, изображенного на рис. 19. Жиры предварительно омыляют предпочтительно раствором едкого натра и глицерине, полученный мыльный раствор обрабатывают разбавленной серной кислотой и подвергают перегонке с водяным паром в приборе, предложенном Поленске [7], размеры которого должны быть строго соблюдены. Дестиллят собирают в колбу, охлаждают до 15° и фильтруют. На фильтре остаются кислоты, не растворяющиеся в воде при 15° , а в фильтрате находятся все растворимые кислоты, которые определяют титрованием. Количество миллилитров 0,1 н. раствора едкого кали, израсходованное на титрование растворимых кислот, полученных из 5 г жиров, обозначается как число Рейхерта—Мейсля (Ч.Р.М.). Количество миллилитров 0,1 н. раствора едкого кали, израсходованных на титрование нерастворимых кислот, обозначается как число Поленске (Ч. П.). Соотношение этих чисел может служить характеристикой для некоторых жиров, например животного или кокосового масла.

Ход определения. 5,0 г животного жира омыляют смесью из 20,0 г глицерина и 2 мл 50-процентного водного раствора едкого натра в колбе емкостью 300 мл из стойкого стекла, нагревая на голом огне при постоянном встряхивании; полученное мыло растворяют в 90 мл теплой прокипяченной воды. К раствору мыла, который должен быть при 50° прозрачным и иметь лишь слабый желтоватый цвет, прибавляют сначала 50 мл разбавленной серной кислоты (25 мл концентрированной серной кислоты в 1 000 мл воды), а затем на кончике ножа крупный порошок пемзы. Колбу тотчас же соединяют с насадкой и начинают перегонку. Дестиллят собирают в колбу, горло которой снабжено метками 100 и 110 мл. Очень хорошо, если пламя горелки, отвечающими объемам 100 и 110 мл. Очень хорошо, если пламя заранее отрегулировано таким образом, чтобы 110 мл дестиллята отгонялись за 19—21 мин. Дестиллят при выходе из холодильника не должен быть слишком холодным или горячим, лучше всего если стекающие капли его имеют температуру $20-23^{\circ}$. Как только объем дестиллята достигнет 110 мл, горелку удаляют и заменяют приемник измерительным цилиндром с делениями на 25 мл.

Стараясь не перемешать дестиллята, ставят колбу на 10 мин. в воду, имеющую температуру 15° , погружая ее на 3 см выше метки, отвечающей 110 мл. Через 5 мин., осторожно встряхивая колбу, заставляют кислоты, плавающие на поверхности дестиллята, осесть на стенках колбы. Затем, закрыв колбу стеклянной пробкой, 3-кратным вращением перемешивают дестиллят, избегая сильного встряхивания, и, наконец, фильтруют. Гладкий фильтр диаметром 8 см должен плотно прилегать к стенкам воронки. 100 мл фильтрата титруют

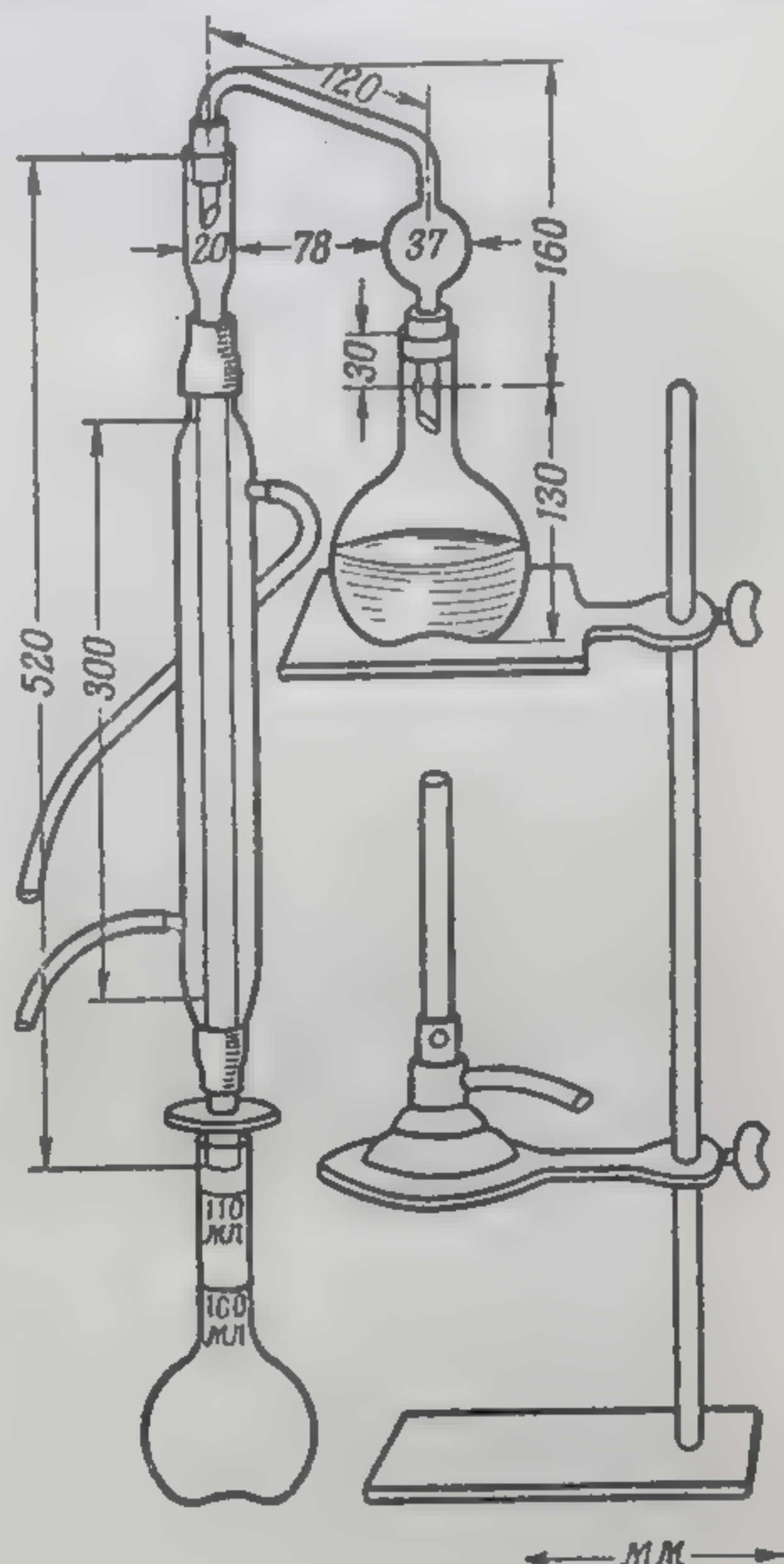


Рис. 19.

0,1 н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Расход щелочи с точностью до десятых долей миллилитра пересчитывают на общий объем дистиллята (110 мл). При каждом определении проводят контрольный опыт и израсходованное в нем количество раствора едкого натра вычитают из количества, израсходованного при основном определении. Полученная величина является числом Рейхерта—Мейсля. После того как с фильтра стечет весь дистиллят, фильтр промывают три раза водой, каждый раз по 15 мл, наполняя фильтр до краев. Вода для промывания фильтра предварительно используется для ополаскивания колбы, холодильника, измерительного цилиндра. Когда промывная вода будет иметь нейтральную реакцию (1 капля 0,1 н. раствора щелочи к 10 мл воды), дают стечь последним каплям, а затем колбу, холодильник, измерительный цилиндр и воронку с фильтром промывают 90-процентным этиловым спиртом три раза по 10 мл. Собранные вместе спиртовые растворы титруют, добавив 3 капли раствора фенолфталеина, 0,1 н. раствором щелочи до появления отчетливой красной окраски. Число миллилитров 0,1 н. раствора щелочи, израсходованного при титровании, равняется числу Поленске. Постоянное соотношение между числом Рейхерта—Мейсля и числом Поленске, существующее для чистого животного масла, изменяется от добавления посторонних жиров. Поленске составил таблицу, пользуясь которой можно на основании числа Поленске вычислить количество добавленного к животному жиру кокосового масла.

Метод Поленске обладает рядом недостатков, на которые было обращено внимание многих исследователей. Помимо влияния, которое оказывает на результаты определения форма и величина прибора, значительную роль играют и температура воды в холодильнике во время перегонки и обработка дистиллята. Эти ошибки сглаживаются при строгом соблюдении предписанных условий. Самым слабым местом анализа является потеря некоторой части каприловой кислоты за счет поглощения ее нелетучими кислотами. Поэтому было предложено осаждать перед перегонкой высокомолекулярные кислоты в виде магниевых солей [8, 9].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОКОНЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ В ВИДЕ БРОМИДОВ

Высоконенасыщенные жирные кислоты, подобные линоленовой или некоторым кислотам из ворвани, дают гекса- и полибромиды, нерастворимые в этиловом эфире и поэтому легко отделимые от ди- и тетрабромидов, например олеиновой или линолевой кислоты. Реакция образования гексабромидов позволяет определить содержание линоленовой кислоты, осаждаемой в эфирном растворе в виде гексабромида и взвешиваемой после соответствующей очистки. Международной комиссией по изучению жировых веществ предложен следующий метод бромирования жирных кислот и выделения полученного бромида.

Выделение смеси жирных кислот. 5 г растительного масла омыляют 25 мл спиртового 0,5 н. раствора едкого кали при полчасовом кипячении с обратным холодильником на небольшом пламени. В начале нагревания, чтобы избежать перегрева, следует смесь осторожно перемешать до получения однородной массы. Раствор мыла обрабатывают 50 мл воды и переносят в делительную воронку, израсходовав еще 80 мл воды на многократное промывание колбы. В делительную воронку вливают 50 мл этилового эфира и разлагают мыло 0,5 н. раствором соляной кислоты, взятой с небольшим избытком, в присутствии метилового оранжевого. Хорошо перемешивают встряхиванием, добиваясь полного растворения жирных кислот в эфире. Водноспиртовой слой отделяют прямо в другую делительную воронку и вторично обрабатывают 50 мл этилового эфира. Соединяют обе эфирные вытяжки и промывают их три раза 10-процентным раствором хлорида натрия, каждый раз по 50 мл. Эфирный раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и дополняют эфиром до метки. Туда же всыпают для высушивания раствора безводный сульфат натрия в

требуемом
содержимом
после их в
нять колбу

Бромид
80 мл помещ
ленного
пробирку
ного раство
ный полиб
лед, постоя
мидом. В э
до 0° брома
брома нал
наполненн
термометр,
нет 0—1°,
маленьким
термометро
брома, сле
раствор бро
брома исп
закрывают
водят конт
ливают 40
шивая, что

Центр
гают центр
зрачный ра
мывают эф
полиброми
3 часа в ле
при 0°. К
полиброми
торый служ
его во взм
или +2°, с
промывают
лового эфи
исследуем
применяя
к термоме
путем вед
центрифу
Высу
ставят в
95—100°
шивают.
пробирки
образова
или на и
пересчет
Для
Для фил
15 К. Ва

требуемом количестве. Колбу закрывают пробкой и хорошо перемешивают ее содержимое. В тех случаях, когда бромирование кислот производится не сразу после их выделения, воздух в колбе следует вытеснить углекислотой ■ сохранять колбу в темном месте.

Бромирование. В пробирку для центрифугирования вместимостью около 80 мл помещают около 0,1 г тонко измельченного полибромида, заранее приготовленного из кислот аналогичного или близкого по составу масла, и взвешивают пробирку вместе с полибромидом. Затем вливают точно измеренные 20 мл эфирного раствора жирных кислот и при встряхивании взмучивают в нем добавленный полибромид. Пробирку закрывают пробкой и ставят на 20 мин. в тающий лед, постоянно перемешивая встряхиванием, чтобы насытить раствор полибромидом. В это время готовят раствор брома, приливая 4 мл охлажденного до 0° брома к 10 мл сухого, также охлажденного диэтилового эфира. Раствор брома наливают в соответствующую бюретку, которая окружена рубашкой, наполненной тающим льдом. В пробирку для центрифугирования вставляют термометр, играющий далее роль мешалки. Когда температура смеси достигнет 0—1°, к ней из бюретки приливают раствор брома, сначала очень осторожно маленькими порциями по стенкам пробирки и при постоянном перемешивании термометром. Особенно медленно следует прибавлять первые 12 мл раствора брома, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 1°. Остальной раствор брома (всего 20 мл) можно приливать быстрее, причем последние капли брома используются на обмывание вынутого из смеси термометра. Пробирку закрывают пробкой и оставляют на 3 часа в тающем льду. Одновременно проводят контрольный опыт. В пробирку помещают навеску полибромида, приливают 40 мл сухого эфира и помещают пробирку в тающий лед, часто перемешивая, чтобы насытить эфир полибромидом.

Центрифугирование и промывание осадка. Продукт бромирования подвергают центрифугированию на большой скорости (3 000—4 000 об/мин). Прозрачный раствор сливают с осадка и осадок, погруженный в тающий лед, промывают эфиром, насыщенным при 0° полибромидом. Этиловый эфир насыщают полибромидом сначала при комнатной температуре, а затем погружают на 3 часа в лед. Раствор отфильтровывают через складчатый фильтр и сохраняют при 0°. К осадку полибромидов ■ пробирку приливают 20 мл насыщенного полибромидом этилового эфира и перемешивают тем же термометром, который служил и раньше, соскабливая осадок со стенок пробирки и поддерживая его во взмученном состоянии. Когда температура смеси поднимется до +1 или +2°, снова центрифугируют и сливают прозрачный эфир. Таким же путем промывают и во второй раз, применяя 20 мл насыщенного полибромидами этилового эфира. В третий и в четвертый раз применяют по 10 мл эфира. Если исследуемое масло дает мало полибромидов, то достаточно промывать три раза, применяя по 10 мл эфира. По окончании промывания частицы, приставшие к термометру, присоединяют к основной массе полибромидов. Точно таким же путем ведут и контрольное определение, попеременно подвергая пробирки центрифугированию.

Высушивание и взвешивание. Обе пробирки после последнего промывания ставят в сушильный шкаф, температура которого постепенно повышается до 95—100°. Оставляют на 30 мин. при этой температуре и по охлаждении взвешивают. Привес пробирки с исследуемыми кислотами, уменьшенный на привес пробирки от контрольного опыта, соответствует количеству бромпроизводных, образовавшихся из 1 г первоначальной пробы. Содержание их пересчитывают или на исходное масло, или на жирные кислоты; обычно предпочитают делать пересчет на исходное масло.

Для отделения бромидов вместо центрифугирования можно удовлетвориться и фильтрованием, не внося изменений в получение самих бромидов. Для фильтрования целесообразно применять стеклянный тигель, погруженный

в тающий лед. Фильтруют при очень слабом вакууме, особенно в начале отсасывания. При каждом фильтровании необходимо своевременно к концу выключать вакуум, чтобы не дать осадку полибромидов высохнуть и растрескаться.

Описанный способ получения гексабромидов дал для льняного масла наибольшие из всех когда-либо полученных величины содержания полибромидов. Получение полибромидов можно считать наиболее точным методом определения содержания высоконенасыщенных масел в смесях, где присутствуют масла, не дающие полибромидов.

РАЗДЕЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ

Насыщенные кислоты разделяют дробным осаждением в виде магниевых или бариевых солей. Около 2 г смеси насыщенных кислот растворяют в 50 мл спирта и обрабатывают 0,1 вычисленного количества ацетата магния в виде 4-процентного спиртового раствора. Осадок магниевой соли собирают на фильтре, промывают небольшим количеством спирта и разлагают при кипячении с водой, содержащей соляную кислоту. Выделяющуюся жирную кислоту извлекают эфиром и после удаления эфира остаток перекристаллизуют из крепкого или разбавленного спирта.

Уксусную кислоту в фильтрате нейтрализуют аммиаком и снова обрабатывают 0,1 вычисленного количества ацетата магния, как сказано выше. Осаждение и отделение магниевых солей производят до тех пор, пока не перестанут выпадать магниевые соли. Тогда пытаются осадить кислоту в виде бариевой соли, действуя ацетатом бария. Осадок бариевых солей разлагают соляной кислотой и выделяют кислоты. При таком дробном осаждении можно получить ряд фракций кислот, которые после перекристаллизации удастся характеризовать по температурам плавления. Для некоторых фракций иногда приходится повторить осаждение.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ КАПРИЛОВОЙ

Содержание масляной кислоты в жирах выражается особым числом, так называемым числом масляной кислоты, которое равняется количеству миллилитров 0,1 н. раствора щелочи, расходуемому на нейтрализацию летучих кислот, полученных из 5 г жира и растворяющихся в воде, насыщенной сульфатом калия и каприловой кислотой. Это число было введено в практику после удовлетворительного разрешения вопроса отделения масляной кислоты от каприловой [11]. Под масляной кислотой подразумевается масляная кислота и некоторое количество капроновой.

Метод определения этого числа подобен методу определения числа Рейхерта—Мейсля с некоторыми изменениями. В этом методе растворимость каприловой кислоты в воде снижена до нуля, что достигается предварительным насыщением воды сульфатом калия и каприловой кислотой. В таком растворе каприловая кислота больше растворяться не может. Количество каприловой кислоты, насыщающей воду, определяется в предварительном контрольном опыте и вносится в качестве поправки в результаты определения масляной кислоты. Насыщенный раствор каприловой кислоты готовят, добавляя к воде достаточное для насыщения количество каприловокислого калия или раствора кокосового мыла. Оказалось целесообразным прибавлять их в большом избытке. 5,0 г животного масла омыляют в колбе емкостью 300 мл 2,0 мл раствора едкого кали (750 г едкого кали в 1 л воды) и 10 мл глицерина, нагревая при постоянном перемешивании на голом пламени. Раствор мыла, охлажденный несколько ниже 100°, разбавляют 100 мл воды, а затем по достижении температуры 20° к нему приливают 50 мл разбавленной серной кислоты (25 мл

концентрированной кислоты на 1 л раствора) и вносят 15 г безводного сульфата натрия в порошок, затем 10 мл раствора кокосового мыла (см. ниже) и на кончике ножа кизельгур.

Смесь оставляют стоять в течение 15 мин. при частом перемешивании и фильтруют через воздушносухой складчатый фильтр. 125 мл прозрачного фильтрата вливают в круглодонную колбу емкостью 500 мл, разбавляют 50 мл воды и отгоняют, добавив порошок пемзы, в течение 20 мин. 110 мл дестиллята, который титруют непосредственно без фильтрования 0,1 н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Одновременно ставят контрольный опыт с таким же количеством кокосового мыла и результат титрования контрольного опыта вычитают из результатов титрования основного определения. Так как для перегонки из общего количества раствора (175 мл) применялись только 125 мл, т. е. $\frac{5}{7}$ общего количества, то, чтобы получить величину, соответствующую навеске масла 5,0, умножают полученные результаты на 1,4. Найденная величина представляет собой число масляной кислоты.

Приготовление раствора кокосового мыла. 50,0 г кокосового масла, 10,0 г глицерина и 20,0 мл раствора едкого кали (750 г едкого кали в 1 л раствора) кипятят в круглодонной колбе емкостью 1 л на голлом огне при постоянном помешивании до тех пор, пока не получится прозрачный мыльный раствор. По охлаждении разбавляют водой, переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и доводят объем раствора водой до метки. После хорошего перемешивания раствор готов к применению; фильтрование обязательным не является. Позднее этот метод были внесены некоторые упрощения [12]. Разработан метод раздельного определения масляной и капроновой кислот, основанный на различном распределении кислот между водой и петролейным эфиром [12].

Определение каприловой кислоты в присутствии других жирных кислот [13]. Высокомолекулярные кислоты удаляют, предварительно осаждая их в виде магниевых солей. Затем в фильтрате осаждают каприлат меди (II), действуя раствором сульфата меди (II) в присутствии соответствующего буфера. Осадок собирают в тигле для фильтрования, высушивают и взвешивают [13]. Этот метод был изменен в полумикрометод, что дало возможность работать с малыми количествами.

Об определении масляной кислоты в присутствии других кислот в силосе см. [14, 15], в сладких винах—[16], в пищевых продуктах—[17, 18].

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ОДНООСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА CH_2O_2

HCOOH М. в. 46,03

Безводная муравьиная кислота представляет собой бесцветную, слегка дымящую жидкость с острым запахом. Она весьма жгуча и вызывает на коже болезненные язвы; т. пл. $+8,3^\circ$; т. кип. 101° ; $d^{18}=1,2259$; $n_D^{20}=1,3714$. Константа диссоциации $1,8 \cdot 10^{-4}$ при 20° . Муравьиная кислота смешивается с водой во всех отношениях.

Петролейный эфир растворяет лишь следы муравьиной кислоты. При перегонке водного раствора муравьиной кислоты при обыкновенном давлении отгоняется кипящая при $107,6^\circ$ смесь постоянного состава, содержащая 77,5% муравьиной кислоты, причем независимо от того, подвергается ли перегонке более концентрированный или менее концентрированный раствор этой кислоты. Состав нераздельно кипящей смеси зависит от давления. Соли муравьиной кислоты растворяются в воде и по большей части хорошо кристаллизуются.

Формиат магния $(\text{CHO}_2)_2\text{Mg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, призмы или октаэдры, растворим в 13 частях воды, нерастворим в спирте и эфире; формиат бария $(\text{CHO}_2)_2\text{Ba}$,

ромбические кристаллы, легко растворим в воде, плохо в спирте; формиат цинка $(\text{CHO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, моноклинные кристаллы, нерастворим в абсолютном спирте; метиловый эфир муравьиной кислоты HCOOCH_3 , жидкость, т. кип. $34,5^\circ$; этиловый эфир муравьиной кислоты HCOOC_2H_5 , жидкость с приятным запахом, т. кип. $54,5^\circ$; формамид HCONH_2 , т. пл. $2,5^\circ$, смешивается с водой и спиртом, не растворяется в эфире.

Муравьиная кислота легко окисляется до углекислоты и воды, поэтому является восстановителем. Так, например, хлорид ртути (II) при нагревании с муравьиной кислотой восстанавливается до хлорида ртути (I). Водоотнимающие агенты, например концентрированная серная кислота, гладко разлагают муравьиную кислоту с образованием окиси углерода и воды. При осторожном нагревании пробы (соль муравьиной кислоты) в пробирке с небольшим количеством серной кислоты выделяется окись углерода, которую можно поджечь у отверстия пробирки. Окись углерода горит характерным бледно-голубым пламенем.

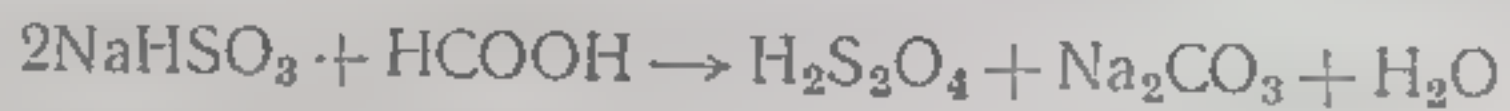
КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Муравьиная кислота дает ■ концентрированных растворах соединение с димедоном, состоящее, как предполагают, из 1 молекулы муравьиной кислоты и 3 молекул димедона.

Реакция с резорцином и серной кислотой. 0,2 г резорцина растворяют в 5 мл раствора муравьиной кислоты, слегка подкисленного серной кислотой, ■ вливают на дно концентрированной серной кислоты; на поверхности, разделяющей слои, одновременно с выделением окиси углерода появляется медленно расширяющаяся полоса, окрашенная в оранжевый цвет [19].

Реакция с анилином. Пробу, испытываемую на присутствие муравьиной кислоты, растворяют в возможно малом количестве эфира или хлороформа, добавляют двойное количество петролейного эфира и в избытке анилин. В присутствии муравьиной кислоты выпадает белый кристаллический формиат анилина (т. пл. 64°), растворимый в воде, постепенно превращающийся в форманилид, окрашенный в красноватый цвет [20]. Водные растворы муравьиной кислоты предварительно извлекают эфиром.

Муравьиная кислота дает с бисульфитом натрия желто-красную окраску [21], вследствие образования гидросернистой кислоты [22], согласно уравнению



Для открытия муравьиной кислоты можно использовать способность полученной гидросернистой кислоты обесцвечивать водный раствор метиленового голубого (1 : 5 000).

К 5 мл раствора муравьиной кислоты прибавляют 5 капель раствора метиленового голубого, нагревают до кипения и вливают тотчас же 5 мл раствора бисульфита натрия 38—40-процентной концентрации. При встряхивании раствор обесцвечивается, и тем скорее, чем выше содержание муравьиной кислоты. Щелочные растворы должны быть предварительно подкислены соляной или серной кислотой. Эту пробу можно выполнить иным путем. Раствор, содержащий муравьиную кислоту, нагревают на водяной бане с бисульфитом натрия до появления пузырьков газа и по охлаждении прибавляют разбавленный свежеприготовленный раствор нитропрусида натрия. В зависимости от количества присутствующей муравьиной кислоты появляется более или менее интенсивная зеленая или синяя окраска с одновременным образованием цианистого водорода. В заключение выпадает синий осадок [23].

Водный раствор муравьиной кислоты, обработанный бромом и раствором гидрата окиси бария, мутнеет при нагревании вследствие образования карбоната натрия [24].

Открытие м...
и лимонной кис...
кисляют разбавл...
его реагировать...
твора обрабатыв...
ксиламина, кап...
1—2 каплями к...
муравьиную кис...
Об открытии

КОЛИ...
Определение...
ная кислота во...
в хлорид ртути...
ная кислота свя...

а) Навеску...
хлорида окисно...
водяную баню и...
мутнеть, и посл...
ной для фильт...
ном тигле, выс...

П р и г о т...
хлорида ртути...
в литре воды;...
фильтруют пос...

б) Точно...
1,0 мл 1,0 н. рас...
3,0 г для навес...
это количество...
Затем вливают...
рида натрия, и...
примерно 12-к...
на каждые 50...

Смесь наг...
зовавшийся о...
Если нар...
салициловая...
литр раство...
медленно, осс...
ных ионов в...
тата натрия, ...
шейся при р...

Можно и...
руется при...
соль иодида...

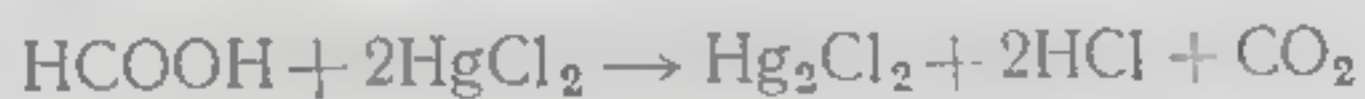
остаток иода...
хлорида рт...

Открытие муравьиной кислоты в присутствии уксусной, молочной, винной и лимонной кислот, спирта, сахарина и сахара [25]. Испытуемую пробу подкисляют разбавленной соляной кислотой, вносят кусочек магния и оставляют его реагировать в течение некоторого времени. 2—3 капли полученного раствора обрабатывают каплей 0,5-процентного раствора солянокислого гидроксиламина, каплей 1-процентного раствора ферроцианида калия и подкисляют 1—2 каплями концентрированной соляной кислоты. Если проба содержала муравьиную кислоту, то раствор окрашивается в розовый цвет.

Об открытии уксусной кислоты в муравьиной см. [26].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Определение, основанное на восстановлении хлорида ртути (II). Муравьиная кислота восстанавливает хлорид ртути (II) в уксуснокислом растворе в хлорид ртути (I) [27, 30, 36], причем образующаяся во время реакции соляная кислота связывается добавляемым к реакционной смеси ацетатом натрия:



а) Навеску муравьиной кислоты (около 0,5 г) обрабатывают 50 мл раствора хлорида окисной ртути (см. ниже). Реакционную смесь ставят на кипящую водяную баню и нагревают в течение 3—4 час. Очень скоро раствор начинает мутнеть, и после длительного нагревания хлорид ртути (I) оседает в пригодной для фильтрования форме. Осадок собирают на стеклянном фильтровальном тигле, высушивают и взвешивают. Фактор пересчета 0,0977.

Приготовление раствора хлорида ртути (II). 200 г хлорида ртути (II), 300 г ацетата натрия и 80,0 г хлорида натрия растворяют в литре воды; этот раствор сразу после приготовления бывает мутным, его фильтруют после двухдневного стояния.

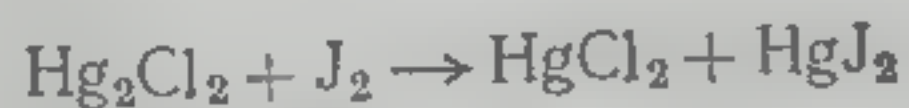
Есть указание, что безупречные результаты могут быть получены лишь при концентрациях хлорида ртути не ниже 0,075%. Общее количество хлорида ртути должно в 60 раз превышать количество муравьиной кислоты [36].

б) Точно нейтрализованный раствор муравьиной кислоты подкисляют 1,0 мл 1,0 н. раствора соляной кислоты и добавляют ацетат натрия в количестве 3,0 г для навески около 0,1 г и в количестве 1,0 г для навески меньше 5 мг; это количество соответственно увеличивается для навесок, превышающих 0,1 г. Затем вливают 5-процентный раствор хлорида ртути (II), не содержащий хлорида натрия, в таком объеме, чтобы количество хлорида ртути (II) равнялось примерно 12-кратному количеству муравьиной кислоты плюс избыток в 12 мг на каждые 50—100 мл реакционного раствора.

Смесь нагревают на водяной бане в течение 3 час. и затем взвешивают образовавшийся осадок хлорида ртути (I) [28].

Если наряду с муравьиной кислотой в испытуемой пробе присутствует салициловая кислота, то перед осаждением хлорида ртути (I) на каждый миллилитр раствора прибавляют 1 мг хлорида натрия. Реакция протекает очень медленно, особенно в растворах минеральных кислот. Концентрация водородных ионов в течение реакции повышается, поэтому неизбежно добавление ацетата натрия, избыток которого, кроме того, понижает диссоциацию образующейся при реакции уксусной кислоты.

Можно избежать взвешивания хлорида ртути (I) [29]. Последний растворяется при действии 0,1 н. раствора иода, образуя растворимую двойную соль иодида калия ртути (II).



остаток иода определяют титрованием и по его расходу вычисляют количество хлорида ртути (I).

После того как закончится реакция образования хлорида закисной ртути (см. выше), на каждые 100 мл реакционной смеси прибавляют по 2 мл концентрированной соляной кислоты и собирают осадок на фильтре, декантируя несколько раз горячей водой и затем тщательно промывая осадок на фильтре. Фильтр вместе с осадком переносят в коническую колбу с хорошо пришлифованной пробкой и растворяют, добавив точно измеренное количество 0,1 н. раствора иода и 10 мл 10-процентного раствора иодида калия. Колбу закрывают пробкой и хорошо перемешивают ее содержимое, добиваясь, чтобы фильтр распался на волокна. Прибавление иодида калия способствует растворению хлорида ртути (II). Открывают колбу, ополаскивают пробку и через 5 мин. титруют остаток иода 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

На каждые 10 мг ожидаемой муравьиной кислоты следует применять не меньше 5 мл 0,1 н. раствора иода. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 0,002301 г муравьиной кислоты.

в) Количество хлорида ртути (I) также можно определить, действуя на него избытком титрованного раствора брома и определяя остаток брома титрованием 0,1 н. раствором мышьяковистой кислоты [30].

Раствор муравьиной кислоты обрабатывают раствором хлорида ртути (II) в таком количестве, чтобы оно не меньше чем в полтора раза превышало количество муравьиной кислоты; затем приливают по каплям раствор едкого натра до тех пор, пока в реакционной смеси не появится опалесценция коллоидальной окиси ртути (II). Концентрация хлорида ртути (II) должна составлять не меньше 0,5%. Добавляют 10 мл насыщенного раствора чистого ацетата натрия и ставят на 2 часа на кипящую водяную баню. В присутствии примесей, обладающих восстановительными свойствами, осадок отфильтровывают, промывают и после этого смывают через прорванный фильтр в склянку с притертой пробкой, подкисляют соляной кислотой и приливают титрованный раствор брома в растворе бромиды калия или 0,1 н. раствор бромиды-бромата калия. Через несколько минут титруют 0,1 н. раствором мышьяковистой кислоты, применяя в качестве индикатора, указывающего присутствие брома, смесь индигокармина и стифниновой кислоты. 1 мл 0,1 н. раствора брома соответствует 0,002301 г муравьиной кислоты.

Фильтрование становится излишним, если в реакционной смеси отсутствуют вещества, реагирующие с бромом. Присутствие уксусной кислоты не мешает определению.

г) Определение муравьиной кислоты можно также заканчивать, титруя раствором иодида калия избыток хлорида ртути (II), остающийся после образования хлорида ртути (I). Пользуясь таблицей поправок, составленной на основании опытных данных, удастся исключить ошибки, свойственные этому методу.

Определение муравьиной кислоты окислением перманганатом. а) Муравьиная кислота в щелочной среде окисляется перманганатом в углекислоту и воду. К испытуемой пробе прибавляют перманганат и оттитровывают его избыток раствором щавелевой кислоты или иодометрически. Так как другие жирные кислоты помимо муравьиной совершенно не реагируют с перманганатом, такой путь определения пригоден и для муравьиной кислоты в смесях с уксусной.

Ход определения. Раствор муравьиной кислоты или формиата обрабатывают карбонатом натрия до щелочной реакции, затем приливают 0,1 н. раствор перманганата калия в избытке и нагревают на водяной бане в течение 5—10 мин. В том случае, если раствор не сохраняет фиолетовой окраски, добавляют раствор перманганата и нагревают еще в течение нескольких минут. Затем подкисляют разбавленной серной кислотой и приливают 0,1 н. раствор щавелевой кислоты до полного обесцвечивания раствора. Избыток щавелевой кислоты оттитровывают 0,1 н. раствором перманганата до появления устойчивой окраски.

Количество
количество мил.
миллилитров
Описание
на окислении
б) Мурав
ганата и избы
калия раство
Определен
или ее раство
слоты и бром

Эта реак
ной кислоты.
оттитровываю
кислоты выч
вания. Метод
ходится удал
содержит неб
но в соответ

В качест
бромата кали
тем избыток
раствором ти
шие сократ

Ход
твора форм
чеством 0,1
10 мл, и до
объема 80
12,5-процен
большим ко
избыточную
рия (чистот
на 30 мин
бавленной
тиосульфо
опыт. Ко
миллилит
б—в осно
бромата
уксусной
необходи
Бром
няя в ка
в соотно
Окисл
окисляете
следующе

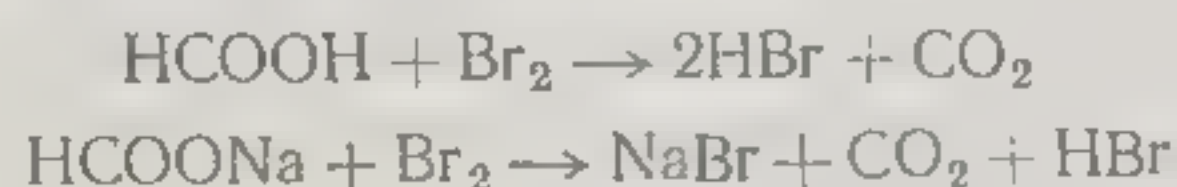
Смесь со
гревают в

Количество муравьиной кислоты равняется $(a-b) \cdot 0,0023013$, где a —количество миллилитров 0,1 н. раствора перманганата калия, а b —количество миллилитров 0,1 н. раствора щавелевой кислоты.

Описание другого метода определения муравьиной кислоты, основанного на окислении перманганатом в щелочной среде, см. [31].

б) Муравьиную кислоту окисляют в щелочной среде раствором перманганата и избыток последнего титруют после подкисления и добавления иодида калия раствором тиосульфата [32].

Определение муравьиной кислоты окислением бромом. Муравьиная кислота или ее растворимые в воде соли окисляются бромом с образованием углекислоты и бромистого водорода или бромида:



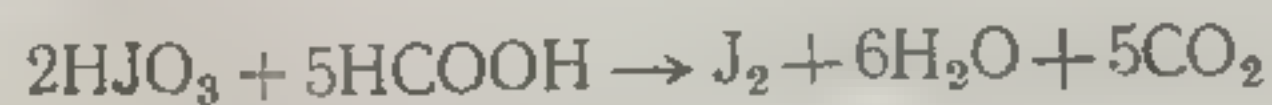
Эта реакция использована для количественного определения муравьиной кислоты. Муравьиную кислоту окисляют бромной водой ■ ионы брома оттитровывают аргентометрически по Фольгарду. Содержание муравьиной кислоты вычисляют на основании результатов аргентометрического титрования. Метод обладает рядом отрицательных моментов; избыток брома приходится удалять при кипячении; сама бромная вода в результате гидролиза содержит небольшое количество ионов брома, которое должно быть определено в соответствующем контрольном опыте [33].

В качестве источника брома может быть применен также раствор бромида-бромата калия с известной концентрацией. Реакция продолжается 12—15 час., затем избыток брома после добавления иодида калия определяют титрованием 0,1 н. раствором тиосульфата натрия [34]. Позднее были найдены условия, позволившие сократить время реакции без ущерба для точности определения [35].

Ход определения [35]. Навеску муравьиной кислоты или раствора формиата обрабатывают в мерной колбе емкостью 250 мл таким количеством 0,1 н. раствора бромата калия, чтобы избыток его составлял не меньше 10 мл, и добавляют 3—4 г бромида калия. Смесь разбавляют примерно до объема 80 мл. Когда растворится весь бромид калия, подкисляют 6,5 мл 12,5-процентного раствора соляной кислоты (щелочные растворы соответственно большим количеством) и тотчас же закрывают колбу. Через 2 мин. связывают избыточную соляную кислоту, прибавляя 12 мл 2,0 н. раствора ацетата натрия (чистого для анализа) и оставляют плотно закрытую колбу в темном месте на 30 мин. Затем вливают раствор 1 г иодида калия в 5 мл воды и 6 мл разбавленной соляной кислоты и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала. Одновременно ставят контрольный опыт. Количество муравьиной кислоты равняется $(a-b) \cdot 0,0023013$, где a —миллилитры 0,1 н. раствора тиосульфата, израсходованные в контрольном опыте, b —в основном определении. Вместо бромной воды или раствора бромида-бромата в качестве источника брома был применен 0,1 н. раствор брома в уксусной кислоте; хотя титр этого раствора весьма постоянен, однако и здесь необходимо контрольное определение [36].

Бром можно титровать 0,1 н. раствором мышьяковистой кислоты, применяя в качестве индикатора смесь индигокармина и стифниновой кислоты в соотношении 2 : 1 [37].

Окисление муравьиной кислоты иодноватой кислотой. Муравьиная кислота окисляется при действии иодноватой кислоты, выделяя свободный иод согласно следующему уравнению:



Смесь соли иодноватой кислоты, муравьиной кислоты и серной кислоты нагревают в хорошо закупоренной склянке с пришлифованной пробкой в течение

30 мин., дважды за это время приоткрывая пробку для выпуска газа; затем удаляют кипячением иод и титруют избыток иодноватой кислоты [38].

Определение муравьиной кислоты, основанное на восстановлении в формальдегид. Муравьиная кислота восстанавливается до формальдегида при действии стружек магния в разбавленном растворе серной кислоты. Реакция сопровождается бурным выделением водорода. Полученный раствор формальдегида кипятят с избытком хлорида платины, который восстанавливается до металлической платины. Последнюю собирают на фильтре, высушивают и взвешивают. Количество муравьиной кислоты равняется весу платины, умноженному на 0,472 [39].

Все перечисленные здесь разнообразные методы количественного определения муравьиной кислоты неоднократно подвергались исследованиям с целью критической проверки. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что определение муравьиной кислоты с хлоридом ртути (II), заканчивающееся взвешиванием осадка хлорида ртути (I), дает результаты с точностью до 0,5%; окисление раствором перманганата, с последующим удалением избытка перманганата щавелевой кислотой, с обратным титрованием раствором перманганата дает точность $\pm 3,0\%$ и бромид-броматный метод, заканчивающийся титрованием арсенитом натрия, точность до $\pm 1,0\%$ [40].

УКСУСНАЯ КИСЛОТА $C_2H_4O_2$ CH_3COOH М. в. 60,05

Безводная уксусная кислота представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом, застывающую при температурах ниже $+16^\circ$ в виде белых блестящих листочков; т. кип. 118° ; $d^{20}_4 = 1,0492$; $n^{20}_D = 1,3718$; константа диссоциации $1,76 \cdot 10^{-5}$ (25°). Уксусная кислота разъедает кожу. Она смешивается с водой, спиртом, эфиром во всех отношениях и весьма гигроскопична. Уксусная кислота обладает хорошей растворяющей способностью по отношению ко многим органическим и неорганическим веществам (в том числе к сернистому, бромистому и иодистому водороду). При смешивании безводной уксусной кислоты с водой выделяется тепло и наблюдается уменьшение объема (контракция), что объясняется образованием гидрата. Концентрацию водных растворов уксусной кислоты определить на основании плотности не удастся. Все нейтральные соли уксусной кислоты, за малым исключением [ацетаты ртути (I) и серебра], растворимы в воде.

Уксусная кислота весьма устойчива по отношению к окислителям. Ацетат цинка $(CH_3COO)_2Zn$, моноклинные призматические кристаллы, очень хорошо растворим в воде и спирте; ацетат свинца $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$, моноклинные призматические кристаллы со сладким вкусом и металлическим привкусом, легко растворим в воде и спирте; метиловый эфир уксусной кислоты CH_3COOCH_3 , приятно пахнущая жидкость, т. кип. $57,5^\circ$; этиловый эфир уксусной кислоты $CH_3COOC_2H_5$, приятно пахнущая жидкость, т. кип. $77,1^\circ$; ацетамид CH_3CONH_2 , кристаллическое вещество, т. пл. $82-83^\circ$; уксусный ангидрид $(CH_3CO)_2O$, жидкость с резким запахом, т. кип. 139° .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Образование какодила. Уксусную кислоту можно обнаружить при помощи реакции образования какодила, т. е. той же реакции, которая применяется для открытия мышьяка. Следует помнить, что для уксусной кислоты эта реакция не специфична, ее дают также гомологи уксусной кислоты.

Пробу, исследуемую на присутствие уксусной кислоты, нейтрализуют карбонатом натрия и выпаривают досуха. Остаток смешивают в трубочке для прокаливания с мышьяковистым ангидридом и нагревают. Появляется отвратительный запах какодила $(CH_3)_2AsOAs(CH_3)_2$.

Реакция с хлоридом железа (III). Хлорид железа (III) дает с нейтральными растворами ацетатов темнокрасную окраску, зависящую от образования ацетата железа (III). В отличие от роданида железа при встряхивании с эфиром окраска в эфирный слой не переходит. При нагревании до кипения раствора, содержащего большое количество ацетата, выпадает объемистый красно-коричневый осадок основного ацетата железа.

Реакция с нитратом лантана и иодом [41]. 1—3 мл нейтрализованного раствора уксусной кислоты обрабатывают 1 мл 5-процентного раствора нитрата лантана, 1,0 мл 0,02 н. раствора иода и несколькими каплями раствора аммиака; появляется яркая синяя окраска. Эта реакция весьма характерна для уксусной кислоты и отличается большой чувствительностью. Если на холоду окраска не появляется, то пробу медленно подогревают до кипения. Присутствие ионов нитрата, хлора, брома и иода не мешает реакции. Ионы сульфата и фосфата предварительно удаляют нитратом бария. Аналогичные окраски дает пропионовая кислота; высшие гомологи, а также молочная кислота мешают реакции только при определенных высоких концентрациях. Производные уксусной кислоты—хлоруксусная и аминоксусная кислоты, ацетонитрил и изобутил-ацетат, не дают окраски.

Реакция с формиатом уранила [42]. Уксусная кислота дает с формиатом уранила кристаллическое соединение в виде характерных тетраэдров. Эта реакция применяется для микрохимического открытия уксусной кислоты, так как при ее помощи могут быть обнаружены уксусная кислота в количествах до 0,5 мг и ацетаты до 0,09 мг.

На предметное стекло наносят каплю раствора ацетата, выпаривают ее досуха и приливают после полного охлаждения каплю раствора формиата уранила (1,0 г формиата уранила, 8 мл воды и 1 мл муравьиной кислоты). При исследовании растворов свободной уксусной кислоты рядом с каплей испытуемого раствора, нанесенной на предметное стекло, кладут с одного края кристаллик формиата натрия и с другого—кристаллик формиата уранила. В зависимости от концентрации уксусной кислоты сразу или через несколько минут начинается образование кристаллов. Присутствие хлор-иона и нитрат-иона мешает только при низких концентрациях ацетат-иона; несколько меньше мешает сульфат-ион. В присутствии подобных ионов целесообразно предварительно извлечь уксусную кислоту эфиром. Удалять необходимо также ионы фосфата. Гомологи уксусной кислоты реакции не мешают.

Открытие уксусной кислоты, ацетатов и ацетильной группы (связанной через кислород, как у ацетилсалициловой кислоты или через азот, как у ацетанилида). Реакция основана на образовании амилацетата [43]. Пробу нагревают с несколькими кусочками *p*-толуолсульфокислоты и каплей амилового спирта. Появляется характерный запах амилацетата (грушевой эссенции), заметный особенно отчетливо после выливания пробы в воду.

Реакция образования индиго. Эта реакция для уксусной кислоты является наиболее специфичной и чувствительной [44]. Исследуемый ацетат смешивают в пробирке с прокаленной известью и закрывают отверстие пробирки кусочком фильтровальной бумаги, смоченной раствором *o*-нитробензальдегида. При нагревании смеси бумажка окрашивается парами ацетона в синий цвет индиго. Гомологи уксусной кислоты этой реакции не дают. Чувствительность 50 γ.

Открытие уксусной кислоты в присутствии муравьиной, молочной, винной и лимонной кислот, этилового спирта, сахарина и сахара [25]. Пробу обрабатывают окисью магния, фильтруют и несколько капель фильтрата выпаривают досуха на часовом стекле. К остатку приливают 1—2 капли реактива (раствор 0,4 г формиата уранила, 0,4 г формиата никеля, 1 г формиата натрия и 0,5 мл муравьиной кислоты в 5 мл воды). В присутствии уксусной кислоты образуются характерные кристаллы ацетата уранила.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Уксусную кислоту можно титровать растворами щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина. При количественном определении уксусной кислоты используется ее летучесть с водяным паром. Этот метод применим во всех тех случаях, когда в исследуемой смеси отсутствуют другие летучие кислоты. Уксусную кислоту отгоняют с паром и титруют ее в дистилляте 0,1 н. раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина. Кислоту, присутствующую в виде солей, предварительно выделяют в свободном виде, действуя нелетучими кислотами. Для количественного определения уксусной кислоты в присутствии угольной пригоден следующий метод [45].

5 г сухой пробы помещают в круглодонную колбу и прибавляют к ней смесь из 40 мл 85-процентной фосфорной кислоты и 20 мл воды. Колбу закрывают пробкой с тремя отверстиями, в которые вставлены: насадка для перегонки, капельная воронка и трубка с натронной известью. В качестве приемника пользуются склянкой для отсасывания, плотно соединенной с холодильником и с водоструйным насосом. В приемник наливают раствор гидрата окиси бария с известным содержанием. Через прибор просасывают при закрытой капельной воронке медленный ток воздуха и постепенно нагревают раствор до кипения. Объем жидкости в колбе поддерживается постоянным путем приливания из капельной воронки разбавленной фосфорной кислоты (50 мл воды и 25 мл 85-процентной фосфорной кислоты). Перегонка заканчивается через полтора часа. Избыток гидрата окиси бария титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина до нейтральной реакции, затем добавляют измеренный избыток соляной кислоты, чтобы растворить осадок карбоната бария. Излишек соляной кислоты титруют 1,0 н. раствором едкого натра в присутствии метилового оранжевого. На основании результатов первого и второго титрований вычисляют содержание уксусной и угольной кислот. Необходимым условием определения является отсутствие других летучих кислот помимо уксусной.

Предложен и другой метод [46], в котором ацетаты разлагают также фосфорной кислотой, но затем уксусную кислоту отгоняют с парами ксилола.

2,5 г пробы растворяют в 40 мл воды в колбе емкостью 500 мл и добавляют 20 мл 85-процентной фосфорной кислоты и 350 мл ксилола. Колбу соединяют с холодильником и перегоняют смесь до тех пор, пока в колбе на поверхности фосфорной кислоты не останется лишь тонкого слоя ксилола. На этом перегонку можно считать законченной, так как уксусная кислота уже оказывается полностью перегнанной, а при дальнейшем повышении концентрации фосфорной кислоты часть ее может попасть в дистиллят. Уксусную кислоту в дистилляте, состоящем из двух слоев, титруют 0,33 н. раствором щелочи, не содержащим карбонатов, при постоянном перемешивании, полностью нейтрализуя и кислоту, растворенную в ксилоле. Присутствие в пробе хлоридов не мешает определению, так как хотя соляная кислота и переходит в дистиллят, но ионы хлора после нейтрализации можно оттитровать 0,1 н. раствором нитрата серебра в присутствии хромата калия и вычесть это количество из общего количества кислот. Если уксусная кислота находится в смеси с муравьиной, то последнюю предварительно окисляют, нагревая до кипения испытуемый раствор с равным объемом раствора 12,0 г бихромата калия, 30,0 мл серной кислоты и 100 мл воды в течение 15 мин. с обратным холодильником. Уксусную кислоту, не изменяющуюся при окислении, отгоняют с водяным паром и титруют в дистилляте [47].

Ацетаты удается окислить в оксалаты, сплавляя их с едким кали в присутствии окиси меди; полученные оксалаты титруют раствором перманганата. Этот метод имеет значение при определении ацетатов в присутствии летучих минеральных кислот [48].

О методах а
яблочной и вин

Пропионова
 $n_D^{20} = 1,3872$; ко
($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}$)₂С
створим в спирт
мы, легко раство
кислоты CH_3CH_2
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

Пропионова
с солями лантан
(см. стр. 232).

Определени
основано на ок
на уксусную ки

В качестве
раствора бихро
после добавлен

Определени

а) 12 мл ледяна
колбе в 100 мл
колбу с горлом
раствора бихро
ной серной кис
ных нитей и вс
Осторожно сме
в течение 3 ча
емкостью 500 м
К 100 мл это
иодида калия
слоты (уд. вес
1 мл 0,1 н. ра

При этом
занных услов
кислоты; боль
применение к
для определе

б) Вместо
ганат калия [
сляется в щав
оксалата кал

В кониче
кислоты, до
центного ра
колбы закр
стаканом и
ната разлага

О методах анализа и разделении смесей уксусной, молочной, янтарной, яблочной и винной кислот см. [49].

ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА $C_3H_6O_2$



Пропионовая кислота—жидкость; т. пл. -22° ; т. кип. 141° ; $d^{15}=0,9985$; $n_D^{20}=1,3872$; константа диссоциации $1,32 \cdot 10^{-5}$ (18°). Пропионат кальция $(CH_3CH_2COO)_2Ca \cdot 2H_2O$, моноклинные таблички, легко растворим в воде, нерастворим в спирте; пропионат бария $(CH_3CH_2COO)_2Ba \cdot H_2O$, ромбические призмы, легко растворим в воде, очень плохо в спирте; метиловый эфир пропионовой кислоты $CH_3CH_2CO-OCH_3$, т. кип. $79,9^\circ$; этиловый эфир пропионовой кислоты $CH_3CH_2COOC_2H_5$, жидкость с приятным фруктовым запахом, т. кип. $99,12^\circ$.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Пропионовая кислота дает, подобно уксусной кислоте, синюю окраску с солями лантана и иодом, а также положительную пробу получения какодила (см. стр. 232).

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Определение пропионовой кислоты в присутствии уксусной кислоты основано на окислении соответствующими окислителями, не действующими на уксусную кислоту.

В качестве окислителя применяют хромовую кислоту [50] в виде 0,25 н. раствора бихромата калия. Избыток неизрасходованного окислителя титруют после добавления иодида калия раствором тиосульфата.

Определение содержания пропионовой кислоты в ледяной уксусной кислоте.

а) 12 мл ледяной уксусной кислоты, точно взвешенные, растворяют в мерной колбе в 100 мл воды; 25 мл полученного раствора переносят в круглодонную колбу с горлом длиной 12 см из стойкого стекла, прибавляют 75 мл 0,25 н. раствора бихромата калия и на дно вливают осторожно 70 мл концентрированной серной кислоты. Затем бросают несколько аккуратно сделанных кипяточных нитей и вставляют в колбу мощный подвесной стеклянный холодильник. Осторожно смешивают серную кислоту с остальным раствором и нагревают в течение 3 час. до кипения. По охлаждении переносят смесь в мерную колбу емкостью 500 мл, ополаскивают колбу водой и доводят объем раствора до метки. К 100 мл этого раствора прибавляют свежеприготовленный раствор 1,5 г иодида калия в небольшом количестве воды, 10 мл разбавленной соляной кислоты (уд. вес 1,4) и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата. 1 мл 0,1 н. раствора соответствует 0,0013 г пропионовой кислоты.

При этом определении большое значение имеет строгое соблюдение указанных условий, прежде всего в отношении количеств окислителя и серной кислоты; большое значение имеет и равномерное кипение реакционной смеси; применение корковых и резиновых пробок исключается. Метод непригоден для определения содержания пропионowego ангидрида в уксусном ангидриде.

б) Вместо бихромата калия можно применять при окислении и перманганат калия [51]. Пропионовая кислота при действии перманганата калия окисляется в щавелевую кислоту; последнюю же определяют, как обычно, в виде оксалата кальция.

В коническую колбу вливают примерно 6 мл 0,1 н. раствора пропионовой кислоты, добавляют 1,5 г безводного карбоната натрия, 17,5 мл 3,12-процентного раствора перманганата калия и 27 мл дистиллированной воды. Горло колбы закрывают маленьким стаканчиком, а всю колбу прикрывают большим стаканом и нагревают на водяной бане в течение 4 час. Остаток перманганата разлагают 5 мл этилового спирта; отфильтровывают раствор от перекиси

марганца, подкисляют фильтрат уксусной кислотой и добавляют 3,0 г ацетата кальция. Оставляют стоять в течение ночи для полного осаждения оксалата кальция и титруют его, как обычно, 0,1 н. раствором перманганата калия.

МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА $C_4H_8O_2$



Масляная жидкость—жидкость с неприятным прогорклым запахом; т. пл. $-4,7^\circ$; т. кип. 162° ; $d^{19}=0,9599$; $n_D^{20}=1,3979$; константа диссоциации $1,54 \cdot 10^{-5}$ (20°). В противоположность изомасляной кислоте *n*-масляная кислота смешивается с водой во всех отношениях.

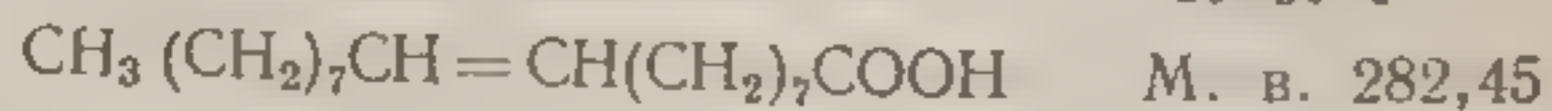
Бутират кальция $(C_3H_7COO)_2Ca \cdot H_2O$, призмы, растворим в воде; метиловый эфир масляной кислоты $C_3H_7COOCH_3$, т. кип. $102,3^\circ$; этиловый эфир масляной кислоты $C_3H_7COOC_2H_5$, т. кип. $119,9^\circ$.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Масляную кислоту удастся обнаружить по запаху даже при разбавлении 1:12 500, ■ присутствии уксусной кислоты—при разбавлении 1:10 800. Примеси, маскирующие запах масляной кислоты, можно предварительно удалить, обрабатывая пробу ■ течение некоторого времени 1-процентным раствором перманганата в присутствии нескольких миллилитров 1,0 н. раствором едкого натра.

б) Масляная кислота окисляется перекисью водорода в присутствии солей железа (катализатор) до ацетоуксусной кислоты; последнюю же можно обнаружить при помощи цветной реакции с нитропруссидом натрия. К 5 мл раствора, содержащего масляную кислоту, прибавляют 5 мл 0,01-процентной перекиси водорода и на каждые 0,01 г масляной кислоты 1 мл раствора сульфата аммония-железа (II) (5,0 г сульфата аммония железа и 10 мл 10-процентной по объему серной кислоты в 100 мл раствора). Нагревают на водяной бане в течение 5 мин. до $68-70^\circ$, прибавляют 6 капель раствора едкого натра, после полного охлаждения фильтруют и к 5 мл фильтрата добавляют 3 капли раствора едкого натра и 3 капли свежеприготовленного 5-процентного раствора нитропруссида натрия. После хорошего перемешивания подкисляют уксусной кислотой. В зависимости от содержания масляной кислоты появляется окраска от розовой до интенсивно красной. При исследовании сложных смесей масляную кислоту предварительно отделяют перегонкой с паром или извлекают эфиром [52].

ОЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА $C_{18}H_{34}O_2$

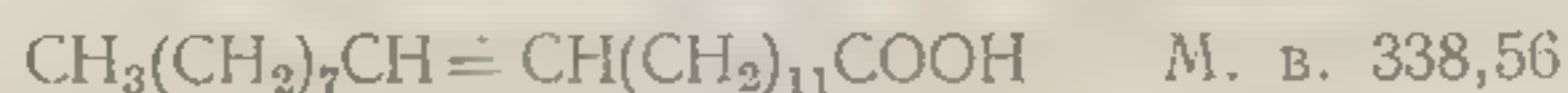


Олеиновая кислота кристаллизуется в иглах, не имеет ни запаха, ни вкуса, т. пл. 14° ; при обыкновенном давлении олеиновая кислота не может быть перегнана без разложения; т. кип. $285,5-286^\circ$ при 100 мм, $232,5^\circ$ при 15 мм; $d^{12}=0,900$.

Олеиновая кислота нерастворима в воде, смешивается со спиртом, этиловым и петролейным эфиром во всех отношениях; кроме того, олеиновая кислота хорошо растворяется в бензоле, хлороформе и четыреххлористом углеороде.

Из солей олеиновой кислоты в воде очень легко растворяются натриевые и калиевые соли, труднее—литиевые; кальциевая соль нерастворима в воде, но растворима в спирте и эфире; бариевая соль нерастворима в воде и плохо растворима в спирте и бензоле; свинцовая соль нерастворима в воде, плохо растворима в абсолютном спирте и легко—в этиловом и петролейном эфирах.

Под влиянием разнообразных агентов олеиновая кислота превращается в изомерную элаидиновую кислоту, плавящуюся при 44—45°; так как олеиновая кислота представляет собой при обычной температуре жидкость, а элаидиновая— твердое вещество, то явление изомеризации сопровождается затвердеванием жидкой при обычной температуре олеиновой кислоты. Такую изомеризацию вызывает, во-первых, азотистая кислота, во-вторых, дымящая азотная кислота и бисульфит натрия. К 2 г олеиновой кислоты, помещенным в пробирке, добавляют 10 мл азотной кислоты и маленькими порциями около 1 г нитрита натрия; смесь ставят на 3—10 час. ■ холодном месте. Олеиновая кислота застывает в белую массу. Эта реакция свойственна не только самой олеиновой кислоте, но также и ее глицеридам, поэтому и масла, богатые глицеридами олеиновой кислоты, например, оливковое, миндальное, персиковое масла, могут быть обнаружены при помощи описанной реакции. Эта же проба позволяет обнаружить добавление к перечисленным выше маслам примеси высыхающих масел, содержащих глицериды линолевой или линоленовой кислоты; ■ этих случаях испытуемое масло остается жидким. Описание цветных реакций, которые дают олеиновая, а также пальмитиновая, стеариновая и рицинолевая кислоты со спиртовыми растворами альдегидов ■ серной кислоты, см. [53].

ЭРУКОВАЯ КИСЛОТА $C_{22}H_{42}O_2$ 

Эруковая кислота кристаллизуется из спирта ■ виде игл, из петролейного эфира ■ виде табличек; т. пл. 33,5°; т. кип. 281° при 30 мм; $d^{55}=0,8602$; нерастворима ■ воде, очень легко растворяется в спирте, этиловом и петролейном эфирах и хлороформе. Эруковая кислота, подобно олеиновой кислоте, превращается под действием азотистой кислоты в геометрически-изомерную брассидиновую кислоту, т. пл. 65°.

Свинцовая соль эруковой кислоты $(C_{22}H_{41}O_2)_2Pb$ трудно растворима ■ холодном спирте, бензоле, ацетоне и эфире, легко—в горячем эфире, очень легко— ■ горячем бензоле ■ умеренно—в горячем спирте.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

Синтетические жирные кислоты, получаемые окислением парафина, содержат наряду с переменными количествами оксикислот, кетокислот, дикарбоновых кислот, жирных кислот с разветвленными углеродными скелетами ■ неомыляемых составных частей большое количество низко- и высокомолекулярных кислот нормального строения с четным и нечетным числом углеродных атомов ■ молекуле. В очищенных смесях практически присутствуют только нормальные жирные кислоты. Состав синтетических жирных кислот аналитически еще недостаточно изучен. Обычно ограничиваются определением принятых ■ жировой промышленности «чисел». Особенное значение имеет так называемое «увеличивающееся иодное число», т. е. иодное число, величина которого возрастает с увеличением времени реакции. Найдено, что синтетические жирные кислоты в отличие от натуральных жирных кислот этерифицируются метиловым спиртом не полностью [54]. Это свойство синтетических жирных кислот позволило ввести в практику так называемое «остаточное кислотное число», дающее возможность исследовать и обнаружить синтетические кислоты и синтетические жиры. Под остаточным кислотным числом понимается кислотное число, определяемое после этерификации 1 г синтетических жирных кислот.

Более подробные сведения об исследовании синтетических жирных кислот и их глицеридов см. [55]. Там же дано и описание определения «чисел», применяемых в жировой промышленности.

Объемное ацидиметрическое определение высших, нерастворимых в воде жирных кислот см. на стр. 239.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ОДНООСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА $C_7H_6O_2$ 

Бензойная кислота в чистом виде представляет собой блестящие моноклинные призматические иглы или листочки. Чистая бензойная кислота не имеет запаха; обнаруживаемый иногда запах зависит от присутствия поглощенных бензойной кислотой примесей (например, бензойная кислота, выделенная сублимацией из бензойной смолы). Т. пл. $121,4^\circ$; сублимируется уже при 100° ; т. кип. $249,0^\circ$ при обыкновенном давлении, $132,5^\circ$ —при 10 мм. Бензойная кислота легко летуча с водяным паром; трудно растворима в воде (100 частей воды растворяют при $17,5^\circ$ 2,684 части бензойной кислоты), легко растворима в спирте, эфире и других органических растворителях. Константа диссоциации $6,5 \cdot 10^{-5}$ (25°). Бензоат аммония $C_6H_5COONH_4$, таблички, легко растворим в воде; бензоат натрия $C_6H_5COONa \cdot H_2O$, призмы, теряет кристаллизационную воду при 120° , легко растворяется в воде и 96-процентном спирте; бензоат серебра C_6H_5COOAg , из воды кристаллизуется в виде листочков, трудно растворим; основной бензоат железа $(HO)_3Fe_2(COOC_6H_5)_3 \cdot 6H_2O$, осадок мясного цвета, очень плохо растворим в холодной воде, при кипячении с водой разлагается; об этиловом эфире бензойной кислоты $C_6H_5COOC_2H_5$ см. на стр. 291.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Осаждение в виде бензоата железа [56]. Раствор свободной бензойной кислоты точно нейтрализуют, кипятят с окисью магния или кальция и затем фильтруют. К фильтрату приливают нейтральный раствор хлорида железа (III), причем бензойная кислота осаждается в виде светлокорицевого осадка бензоата железа (III).

Превращение в салициловую кислоту. Бензойная кислота очень легко окисляется в салициловую кислоту перекисью водорода в присутствии сульфата железа (II) в качестве катализатора и может быть далее обнаружена по фиолетовой окраске, которую дает салициловая кислота с хлоридом железа (III) [57]. Подробности осуществления реакции приведены при описании количественного колориметрического определения.

Превращение бензойной кислоты в диаминобензойную кислоту. При действии азотной кислоты или нитрата калия и серной кислоты бензойная кислота нитруется в 3,5-динитробензойную кислоту (т. пл. 205°), дающую после восстановления 3,5-диаминобензойную кислоту. В качестве восстановителей предложено много веществ, но целесообразнее всего пользоваться гидроксиламином [58]. Несколько миллиграммов бензойной кислоты нагревают на кипящей водяной бане в течение 20 мин. с 0,1 г нитрата калия и 1 мл концентрированной серной кислоты. После охлаждения разбавляют 2 мл воды, снова охлаждают и подщелачивают аммиаком. Полученный раствор смешивают с 2 мл 2-процентного раствора солянокислого гидроксиламина; при стоянии по является, быстрее или медленнее в зависимости от количества бензойной кислоты, слабая розовая окраска; появление окраски можно ускорить, погружая смесь в горячую воду. Интенсивность окраски усиливается в течение первого часа.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Колориметрический метод. Превращение бензойной кислоты в салициловую может быть использовано для колориметрического количественного определения [59]. Если бензойная кислота находится в смеси с другими кислотами, то в зависимости от рода последних бензойную кислоту отделяют, экстрагируя эфиром или отгоняя с водным паром. Затем бензойную кислоту, действуя

аммиаком, пре-
остаток раство-
Для коло-
не выше 5 м-
серной кислоты
рида окисного
1,0 н. серной
раствора пере-
Раствор, окра-
5,0 г сульфата
раза с 15 мл
отгоняют на во-
спирта и обра-
ного хлорида
дят водой до 1
лоном, приго-

Объемное
в воде кислот.
камфарная или
быть непосред-
точно оттитров-
в спиртовых р-
спирта в раст-
доть поправк-
товляют раст-
точно в таких
мом растворе
менять в каче-
в нем отчетли-
четлива, то
считаться кон-
затраченный
определения.
ствии фенолф-
влении 0,3 м

Для раст-
том, получен-
рия. В качес-
изопропилов-
Замещен-
о-хлорбензой-
кислота 240° ;
л-нитробензо-
и смеси о- и л-
средства под

В-ФЕНИ

Корична-
1) цис-к-

т. пл. 68° ;
кислоты с т

аммиаком, превращают в аммонийную соль, выпаривают избыток аммиака и остаток растворяют в определенном объеме воды.

Для колориметрического определения применяют раствор, содержащий не свыше 5 мг бензойной кислоты; к нему прибавляют 5 мл 0,1 н. раствора серной кислоты; разбавляют до 15 мл и после добавления 1,0 мл раствора хлорида окисного железа [2,7 г безводного хлорида железа (III), растворяют в 13 мл 1,0 н. серной кислоты и разбавляют водой до 100 мл] и 1 мл 0,2-процентного раствора перекиси водорода нагревают на водяной бане в течение 15 мин. Раствор, окрашенный в темнофиолетовый цвет, обрабатывают по охлаждении 5,0 г сульфата аммония и извлекают салициловую кислоту, встряхивая три раза с 15 мл эфира, причем каждый экстракт промывают 5,0 мл воды. Эфир отгоняют на водяной бане при 50°, остаток растворяют в 50 мл 10-процентного спирта и обрабатывают 1 мл раствора хлорида окисного железа [0,1 г безводного хлорида железа (III) растворяют в 20,0 мл 1,0 н. соляной кислоты и доводят водой до 100 мл]. Появившуюся окраску сравнивают в колориметре с эталоном, приготовленным из раствора салициловой кислоты.

Объемное определение бензойной кислоты и других трудно растворимых в воде кислот. Бензойная кислота, как и многие другие кислоты (коричная, камфарная или высшие жирные кислоты), трудно растворима в воде и не может быть непосредственно оттитрована растворами щелочи. Но эти кислоты удается точно оттитровать 1,0 н. водным раствором щелочи в присутствии фенолфталеина в спиртовых растворах, ведя титрование так, чтобы к концу его концентрация спирта в растворе была не меньше 50%. При точном титровании следует вводить поправку на индикатор, определяемую следующим образом. Приготавливают раствор, содержащий спирт, соль титруемой кислоты и индикатор точно в таких же количествах и концентрациях, как это должно быть в титруемом растворе к концу титрования. Такой раствор можно непосредственно применять в качестве свидетеля при дальнейших титрованиях при условии, если в нем отчетливо видна окраска индикатора. Если окраска индикатора не отчетлива, то добавляют раствор щелочи до той окраски, которая будет считаться концом титрования испытуемой пробы. Объем раствора щелочи, затраченный на титрование свидетеля, вычитают из результатов основного определения. В качестве окраски для сравнения при титровании в присутствии фенолфталеина подходит окраска раствора, полученного при разбавлении 0,3 мл 0,01 н. раствора перманганата калия 100 мл воды.

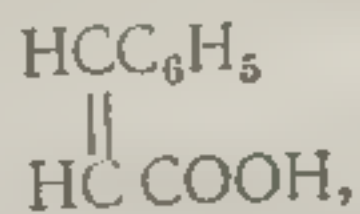
Для растворения навески целесообразно пользоваться нейтральным спиртом, полученным перегонкой обычного спирта над небольшим количеством натрия. В качестве растворителя пригоден и изопропиловый спирт; применение изопропилового спирта рекомендуется при определении камфарной кислоты.

Замещенные бензойные кислоты имеют следующие температуры плавления: *о*-хлорбензойная кислота 140°; *м*-хлорбензойная кислота 157°; *п*-хлорбензойная кислота 240°; *о*-нитробензойная кислота 148°; *м*-нитробензойная кислота 142°; *п*-нитробензойная кислота 240°. Натриевая соль *п*-хлорбензойной кислоты и смеси *о*- и *п*-хлорбензойных кислот применяются в качестве консервирующего средства под названием «микробин».

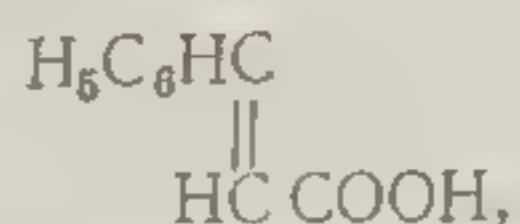
В-ФЕНИЛАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА. КОРИЧНАЯ КИСЛОТА $C_9H_8O_2$
 $C_6H_5CH=CHCOOH$ М. в. 148,15

Коричная кислота встречается в виде двух изомеров:

1) *цис*-коричная или аллокоричная кислота



т. пл. 68°; известны две кристаллически различные полиморфные формы этой кислоты с температурами плавления 42 и 58°;

2) *транс*-коричная кислота

т. пл. 133°.

Обычная коричная кислота является *транс*-кислотой, кристаллизуется в моноклинных призматических кристаллах и существует в двух формах. Из расплавленного состояния при затвердевании сначала образуется метастабильная форма, кристаллизующаяся в виде игл и самопроизвольно переходящая в стабильную форму, кристаллизующуюся в виде листочков. При 136° в 100 частях воды растворяются 0,420 г коричной кислоты, при 45°—1,001 г, 1 часть коричной кислоты растворяется при 15° в 16,8 части хлороформа, в 109,8 части сероуглерода; 0,095 части коричной кислоты растворяются в 100 частях холодного петролейного эфира (т. кип. 60—70°).

Коричная кислота хорошо растворяется в спирте и этиловом эфире. Сублимируется только в вакууме катодного света при 108°.

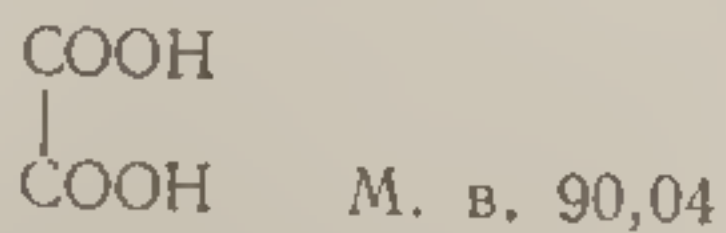
КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) При нагревании коричной кислоты с этилсерноокислым калием появляется приятный запах этилового эфира коричной кислоты.

б) Нейтральные соли коричной кислоты тотчас осаждаются солями марганца (II), ■ также хлоридом окисного железа (желтый осадок).

в) Коричная кислота легко окисляется, преимущественно при действии щелочного раствора перманганата, до бензальдегида, легко распознаваемого по запаху, и далее—до бензойной кислоты.

ДВУХОСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 

Водная щавелевая кислота $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в бесцветных моноклинных призмах, плавящихся при 101,5° и теряющих воду при комнатной температуре над серной кислотой или при нагревании до 100°; безводная щавелевая кислота сублимируется при 150° и плавится при 180°; 1 часть щавелевой кислоты растворяется в 10 частях при 15° и в 3 частях кипящей воды; в 2,5 части спирта при 15° и в 1,8 части кипящего спирта. Кроме того, 1 часть щавелевой кислоты растворяется в 100 частях эфира. При нагревании щавелевой кислоты с серной кислотой выделяются окись углерода и углекислота. Константа диссоциации: первая ступень— $5,9 \cdot 10^{-2}$ (25°), вторая— $6,4 \cdot 10^{-5}$ (25°).

Нейтральный оксалат калия $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ легко растворим в воде; кислый оксалат калия $\text{C}_2\text{O}_4\text{HK}$ плохо растворим в воде; тетраоксалат калия имеет состав $\text{C}_2\text{O}_4\text{HK} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; оксалат кальция $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$, маленькие моноклинные таблички, очень плохо растворим в воде и уксусной кислоте, легко—в соляной и серной кислотах; оксалат серебра $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ag}_2$, незначительно растворим в воде; оксалат железа $\text{C}_2\text{O}_4\text{Fe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, желтый порошок, незначительно растворим в воде; феррооксалат калия $\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сильный восстановитель.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Для открытия щавелевой кислоты применяется осаждение ее в виде оксалата кальция в аммиачном или уксуснокислом растворе.

б) Щавелевую кислотой, добавив последний в расцентрированной кислоты, то в кислоты, то в кислоты) появляющегося окислительными окислителями окислительная, молочная, реакция с

мелкий кристаллический осадок, каплях воды, до охладиться. Затем щавелевой кислоты свободные минеральные вещества, а затем пробу уксусной, молочной, дают реакции.

Об открытии

различной раст

Восстановле

вая кислота пр

слоту. В раство

гликолевую ки

с 2,7-диокси

по синей окрас

в присутствии с

Щавелевую

[63]. Промытый

кислотой. Капл

для восстановл

Открытие

содержащий гл

2,7-диокси

пробирку на 15

раствора прису

раствора 2,7-ди

фиолетовая окр

тита фиолетову

слота не меша

Открытие

слотой. Глиок

левой кислоты

галлолкарбонс

3, 4) [65]. К

в пробирке не

сят небольшое

по стенке 1—2

добавлением,

б) Щавелевая кислота дает с резорцином и концентрированной серной кислотой синюю окраску [60]. К 5 мл пробы, слегка подкисленной серной кислотой, добавляют 0,2 г резорцина и при осторожном нагревании переводят последний в раствор. После охлаждения на дно пробирки вливают 10 мл концентрированной серной кислоты; ■ присутствии щавелевой кислоты появляется синее кольцо. Если ■ испытуемом растворе наряду с щавелевой присутствовала также и муравьиная кислота, то над узким синим кольцом (щавелевая кислота) одновременно с выделением окиси углерода тотчас появляется медленно расширяющаяся оранжевая полоса. Если осторожно нагреть слой серной кислоты, то в присутствии винной кислоты под синим кольцом (щавелевая кислота) появляется яркое красное кольцо. Эта реакция требует предварительного удаления ионов CO_3^{--} , S^{--} , J^- и Br^- . Примеси, обладающие свойствами окислителей, разрушаются кипячением с сернистой кислотой. Уксусная, молочная, лимонная, янтарная и бензойная кислоты не мешают реакции.

Реакция с сульфатом марганца [61]. В пробирку помещают возможно маленький кристаллик сульфата марганца (II), растворяют его в нескольких каплях воды, добавляют одну каплю раствора едкого натра, нагревают и дают охладиться. Затем вливают по каплям подкисленный испытуемый раствор щавелевой кислоты, не содержащий других восстановителей; при концентрации щавелевой кислоты не ниже 0,05% появляется отчетливая красная окраска. Свободные минеральные кислоты предварительно нейтрализуют щелочью, а затем пробу слегка подкисляют серной кислотой. Небольшие количества уксусной, молочной, винной, бензойной и других органических кислот не мешают реакции.

Об открытии щавелевой кислоты в присутствии винной, основанном на различной растворимости в спирте солей гексаметилентетрамина, см. [62].

Восстановление щавелевой кислоты. При восстановлении магнием щавелевая кислота превращается сначала ■ глиоксиловую и затем в гликолевую кислоту. В растворе после восстановления присутствуют обе эти кислоты. Из них гликолевую кислоту можно обнаружить по появлению фиолетовой окраски с 2,7-диоксинафталином в присутствии серной кислоты, а глиоксиловую — по синей окраске, которую она дает с пирогаллолкарбоновой кислотой также в присутствии серной кислоты.

Щавелевую кислоту осаждают из нейтрального раствора гипсовой водой [63]. Промытый осадок оксалата растворяют на фильтре горячей 2,0 н. серной кислотой. Каплю этого раствора помещают на дно сухой пробирки и вносят для восстановления немного порошка магния, который быстро растворяется.

Открытие гликолевой кислоты с 2,7-диоксинафталином [64]. Раствор, содержащий гликолевую кислоту, обрабатывают 2—10 мл раствора 0,01 г 2,7-диоксинафталена ■ 100 мл концентрированной серной кислоты и помещают пробирку на 15—20 мин. в кипящую водяную баню. Если в капле испытуемого раствора присутствовал хотя бы 1 мг щавелевой кислоты, то при действии 10 мл раствора 2,7-диоксинафталена появляется темнофиолетовая или темная краснофиолетовая окраска; щавелевая кислота в количестве 0,1 мг дает с 2 мл реактива фиолетовую и около 0,01 мг — фиолетово-розовую окраску. Винная кислота не мешает реакции.

Открытие глиоксиловой кислоты реакцией с пирогаллолкарбоновой кислотой. Глиоксиловую кислоту, образовавшуюся при восстановлении щавелевой кислоты, можно обнаружить по синей окраске, которую она дает с пирогаллолкарбоновой кислотой $\text{CH}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$ (ОН : ОН : ОН : COOH = 1, 2, 3, 4) [65]. К капле раствора, содержащего щавелевую кислоту, прибавляют в пробирке небольшое количество порошка магния и по растворении его вносят небольшое количество твердой пирогаллолкарбоновой кислоты. Приливают по стенке 1—2 капли концентрированной серной кислоты, охлаждая как перед добавлением, так и во время добавления под краном, а затем при постоянном

охлаждении доводят общий объем смеси серной кислотой до 0,75 мл. Смесь ставят на 30 мин. в водяную баню при температуре 40°. Появляется синяя окраска, усиливающаяся при стоянии. Одноосновные кетокислоты не мешают реакции, из двухосновных мешают диоксивинная и мезоксалева кислоты, от которых, однако, можно избавиться, применяя для испытания осадок оксалата кальция, полученный при осаждении щавелевой кислоты гипсовой водой (см. выше).

Реакция с дифениламином [66]. Кристаллик твердой испытуемой пробы или остаток после выпаривания жидкой пробы сплавляют на пламени горелки с небольшим количеством дифениламина. При растворении плава в одной капле спирта появляется синяя окраска. Чувствительность пробы 5 γ. Эта проба позволяет обнаружить щавелевую кислоту в смеси с другими кислотами, также дающими нерастворимые кальциевые соли.

Осадок, полученный при осаждении хлоридом кальция в уксусной кислоте, отфильтровывают и высушивают. Часть осадка нагревают на голом огне с небольшим количеством дифениламина и каплей сиропообразной фосфорной кислоты. При растворении плава в спирте появляется яркая синяя окраска.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Осаждение в виде оксалата кальция. Щавелевую кислоту растворяют в водном аммиаке или уксусной кислоте, приливают раствор хлорида кальция и нагревают в течение приблизительно часа на медленно кипящей водяной бане до тех пор, пока не осядет полностью оксалат кальция и раствор над осадком не станет совсем прозрачным. Осадок отфильтровывают, промывают водой, содержащей аммиак или уксусную кислоту, высушивают, прокаливают и взвешивают полученную окись кальция. Можно взвешивать осадок в виде оксалата кальция $C_2O_4Ca \cdot H_2O$. Щавелевую кислоту в оксалате можно определить и объемным путем, титруя ее раствором перманганата.

Определение методом нейтрализации. Навеску щавелевой кислоты (около 1 г) растворяют в мерной колбе в 100 мл воды. 25 мл этого раствора титруют, добавив 3 капли фенолфталеина, 0,1 н. раствором щелочи до появления красной окраски. 1 мл 0,1 н. раствора едкого натра соответствует 0,004502 г $C_2H_2O_4$.

Оксидиметрическое определение при помощи раствора перманганата. Навеску щавелевой кислоты или ее соли (около 0,2—0,3 г) растворяют в 50 мл воды и приливают к ней 25 мл 2,0 н. серной кислоты. Раствор подогревают до 80° и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до слабой, сохраняющейся в течение минуты светлофиолетовой окраски. В начале раствор перманганата прибавляют медленно по каплям, выжидая после каждой капли исчезновения окраски. Затем можно титровать и быстрее, но при постоянном перемешивании. 1 мл 0,1 н. раствора перманганата соответствует 0,004502 г $C_2H_2O_4$.

Если щавелевая кислота предварительно осаждена в виде оксалата кальция, то осадок отфильтровывают, промывают и растворяют на фильтре 2,0 н. раствором серной кислоты и титруют раствором перманганата, как указано выше.

Оксидиметрическое определение при помощи раствора сульфата церия (IV). Растворы сульфата церия (IV) количественно окисляют щавелевую кислоту до угольной кислоты. Ход определения см. [68].

Окисление щавелевой кислоты иодноватой кислотой. Количественное определение щавелевой кислоты окислением иодноватой кислотой имеет преимущество перед другими методами при анализе растительных материалов, так как лимонная кислота совершенно не реагирует с иодноватой кислотой, а яблочная и винная хотя и реагируют, но значительно труднее, чем щавелевая кислота. Раствор щавелевой кислоты нагревают с избытком 0,0166 М раствора иодата калия в присутствии разбавленной серной кислоты [67] на водяной бане при частом встряхивании, до тех пор пока не улетучится весь выделившийся иод.

По охлаждении
раствором тиосу-
Окисление п

Поэтому 1
0,0037506 г щаве-
Дальнейшие
В присутств
раствора, к котор
прозрачной смес
кислоте. Осажден
лата теряется пр
вносить поправк
Осаждение и
ту осаждают рас
трате определяю
аммония [72].

Испытуемый
стью 100 мл, при
перемешивании
(11), добавляя 50
в течение неско
вотной части пр
и азотной кисло
ртути (11) 0,1 н.
окраски. 1 мл
щавелевой кисл

Малоновая
133—134°; легк
константа дис
 $2 \cdot 10^{-6}$ (25°).

При нагрев
ниванием расп
это разложение
малоновой кис
этой группы м
Водороды мет

Образован
кислоты прим
действи кор
бытке карбон
кислотой. За
спиртом; спи
док обрабаты

По охлаждении добавляют иодид калия и титруют остаток иодата 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Окисление протекает согласно следующему уравнению:



Поэтому 1 мл 0,0166 М ($\frac{1}{60}$ М) раствора иодата калия соответствует 0,0037506 г щавелевой кислоты.

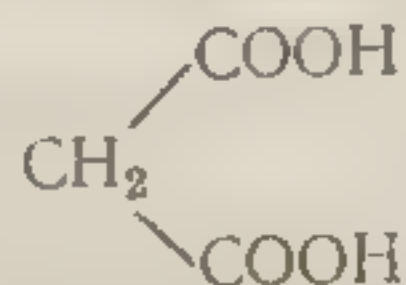
Дальнейшие подробности реакции см. [69 и 70].

В присутствии винной кислоты щавелевую кислоту можно осадить из раствора, к которому прибавлена борная кислота, обрабатывая его совершенно прозрачной смесью растворов ацетата натрия и хлорида кальция в уксусной кислоте. Осаждение, однако, протекает не полностью, и, кроме того, часть оксалата теряется при промывании осадка. В результате определения приходится вносить поправки [71].

Осаждение щавелевой кислоты нитратом ртути (II). Щавелевую кислоту осаждают раствором нитрата ртути (II), взятым в избытке, и затем в фильтрате определяют избыток нитрата ртути (II), титруя его раствором роданида аммония [72].

Испытуемый раствор щавелевой кислоты вливают в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 2 мл 5,0 н. раствора азотной кислоты и осаждают при перемешивании щавелевую кислоту избытком 0,1 н. раствора нитрата ртути (II), добавляя 50 мл насыщенного раствора нитрата калия. После отстаивания в течение нескольких часов доливают раствор до 100 мл водой и в аликвотной части профильтрованного раствора, добавив железоаммонийных квасцов и азотной кислоты до обесцвечивания соли железа, титруют избыток нитрата ртути (II) 0,1 н. раствором роданида аммония до появления слабокоричневой окраски. 1 мл 0,1 н. раствора нитрата ртути (II) соответствует 0,0045 г щавелевой кислоты.

МАЛОНОВАЯ КИСЛОТА $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$



М. в. 104,06

Малоновая кислота кристаллизуется в триклинных табличках, т. пл. 133—134°; легко растворима в воде и спирте, труднее—в пиридине и в эфире; константа диссоциации: первая степень $1,4 \cdot 10^{-3}$ (25°); вторая степень $2 \cdot 10^{-6}$ (25°).

При нагревании выше температуры плавления малоновая кислота с вспениванием распадается на уксусную и угольную кислоты. В водных растворах это разложение начинается уже при температуре около 70°. Метиленовая группа малоновой кислоты весьма реакционноспособна, и благодаря присутствию этой группы малоновая кислота способна конденсироваться с альдегидами. Водороды метиленовой группы легко замещаются на натрий или галоиды.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Образование циннамальмалоновой кислоты. Для открытия малоновой кислоты применяется реакция образования циннамальмалоновой кислоты при действии коричневого альдегида. К испытуемому раствору прибавляют в избытке карбонат натрия, раствор фильтруют и точно нейтрализуют уксусной кислотой. Затем выпаривают его досуха; остаток извлекают 60-процентным спиртом; спиртовой раствор снова выпаривают, а полученный вторично осадок обрабатывают 96-процентным спиртом. Снова удаляют спирт и остаток

нагревают с коричневым альдегидом в присутствии уксусного ангидрида в запаянной трубке в течение 10 час. на водяной бане. Полученную циннамаль-малоновую кислоту обрабатывают раствором карбоната натрия и выделяют в свободном виде из профильтрованного содового раствора, подкисляя его соляной кислотой.

Циннамальмалоновая кислота, перекристаллизованная из спирта, представляет собой яркие лимонно-желтые кристаллы, плавящиеся при 208° с одновременным выделением угольной кислоты.

Реакция с уксусным ангидридом. При нагревании малоновой кислоты с уксусным ангидридом выделяется угольная кислота и появляется желтая или желто-красная окраска с желтовато-зеленой флуоресценцией. Малоновая кислота в количестве 1 мг дает еще достаточно сильную флуоресценцию [73].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Малоновую кислоту окисляют титрованным раствором перманганата при нагревании в течение 10 мин. до температуры, не превышающей 90° , избегая при этом большого избытка окислителя. Раствор затем подщелачивают, нагревают в течение еще нескольких минут, подкисляют серной кислотой, приливают в избытке титрованный раствор щавелевой кислоты и оттитровывают последнюю раствором перманганата калия. Подобное определение малоновой кислоты допустимо только в тех случаях, когда в исследуемой смеси отсутствуют другие кислоты, способные окисляться, например, винная, муравьиная, яблочная, лимонная.

Малоновая кислота гладко окисляется растворами сульфата церия (IV) [74]. Муравьиная, уксусная, янтарная, фумаровая и малеиновая кислоты с сульфатом церия (IV) не реагируют, однако наряду с малоновой кислотой окисляются также и гликолевая, яблочная, винная и лимонная кислоты. Раствор, содержащий малоновую кислоту, обрабатывают взятым в избытке раствором сульфата церия (IV) и нагревают в течение длительного времени до кипения, затем избыток сульфата церия (IV) титруют раствором сульфата железа (II).

ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА $C_4H_4O_4$ $HOOCCH_2CH_2COOH$ М. в. 118,09

Янтарная кислота кристаллизуется в виде столбиков или табличек, т. пл. $128,8^{\circ}$; сублимируется при $156-157^{\circ}$ при остаточном давлении 2,2 мм. Нагреваемая при обыкновенном давлении янтарная кислота выделяет воду и превращается в ангидрид, кристаллизующийся из смеси толуола и хлороформа в виде ромбических игл; т. пл. 120° ; т. кип. 261° . В 100 частях воды при 15° растворяются 4,9 части янтарной кислоты, в 100 частях спирта—9,98 части и в 100 частях безводного эфира—1,193 части янтарной кислоты.

Бариевая и свинцовая соли янтарной кислоты нерастворимы в воде. Основная железная соль янтарной кислоты осаждается из раствора янтарнокислого аммония при действии солей железа (III) в виде нерастворимого красновато-коричневого осадка.

Диметиловый эфир янтарной кислоты $(CH_2COOCH_3)_2$; т. пл. 10° , т. кип. 80° при 10 мм. Диэтиловый эфир янтарной кислоты $(CH_2COOC_2H_5)_2$, т. кип. 216° .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Пробу, содержащую янтарную кислоту, нейтрализуют аммиаком, выпаривают досуха и прокалывают. Сукцинат аммония превращается в пиррол, пары которого окрашивают сосновую лучинку в красный цвет [75].

б) Концентрированный водный раствор янтарной кислоты дает с суспензией из нескольких граммов салицилата кальция [76] при умеренном нагревании очень устойчивую розовую окраску, интенсивность которой зависит

от концентрации
раску, однако

Для количе-
зовано осажде-
С задачей
дится встречать
жидкостей. Су-
янтарной кисл-
кислот. Точност
удается отдели-
солей. Имеется
кроме уксусной
затем отгоняют
гидратом аммо-
остаются толь-
50-процентным
суха. Остаток
на 0,7754, рав-
физически

Название
кислоты

Глутаровая

d, l-Пировиногра-
ная

Этилмалоновая

Диметилмалонов

Адипиновая

Пимелиновая

Диэтилмалонова

Корковая

Азелаиновая

Себацಿನовая

Фумаровая

Малеиновая

от концентрации янтарной кислоты. Яблочная кислота дает подобную же окраску, однако исчезающую после 15—25-минутного кипячения (см. стр. 257).

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для количественного определения янтарной кислоты может быть использовано осаждение ее в виде нерастворимой в воде бариевой соли [77].

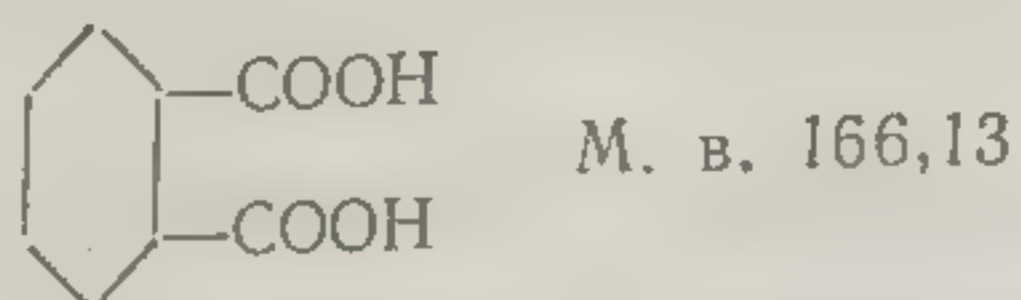
С задачей количественного определения янтарной кислоты часто приходится встречаться при исследовании вин и других получаемых при брожении жидкостей. Существует много способов, позволяющих определять количество янтарной кислоты в присутствии уксусной, яблочной, винной и лимонной кислот. Точность этих методов невелика. Обычно винную и лимонную кислоты удается отделить из уксуснокислого раствора в виде нерастворимых свинцовых солей. Имеется метод, тоже не лишенный недостатков, в котором все кислоты кроме уксусной и янтарной окисляются хромовой смесью; уксусную кислоту затем отгоняют с паром, а остаток хромовой кислоты восстанавливают сульфогидратом аммония и осаждают трехвалентный хром аммиаком. В растворе остаются только сульфат аммония и сукцинат аммония; первый осаждают 50-процентным спиртом и затем профильтрованный раствор выпаривают досуха. Остаток представляет собой сукцинат аммония; вес его, умноженный на 0,7754, равняется весу янтарной кислоты.

Физические свойства других алифатических кислот см. в табл. 24.

Таблица 24

Двухосновные алифатические кислоты

Название кислоты	Формула	Кристаллическая форма	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Примечание
Глутаровая	$C_5H_8O_4$	Моноклинные кристаллы	97,5	200 при 20 мм	—
<i>d, l</i> -Пировиноградная	$C_5H_8O_4$	Триклинные призмы	111—112	—	—
Этилмалоновая	$C_5H_8O_4$	Призмы из воды	111,5 (безводн.)	—	—
Диметилмалоновая	$C_5H_8O_4$	Призмы из бензола	192—193	—	Сублим. около 120° в виде игл
Адипиновая	$C_6H_{10}O_4$	Моноклинные призматические кристаллы	149—149,5	205,5 при 10 мм	—
Пимелиновая	$C_7H_{12}O_4$	То же	103—105	212 при 10 мм	Сублим. без разложения
Диэтилмалоновая	$C_7H_{12}O_4$	Призмы из воды	125	—	—
Корковая	$C_8H_{14}O_4$	Иглы из воды	140	230 при 15 мм	—
Азелаиновая	$C_9H_{16}O_4$	Плоские иглы	106—106,5	255,5 при 10 мм	—
Себациновая	$C_{10}H_{18}O_4$	Тонкие листочки	133—133,5	232 при 10 мм	Сублим. при высоких температурах
Фумаровая	$C_4H_4O_4$	Маленькие призмы или иглы	286—287 (в запаянной трубке)	—	Сублим. при 200°
Малеиновая	$C_4H_4O_4$	Моноклинные призмы	130	—	—

ФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА, О-ФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА $C_8H_6O_4$ 

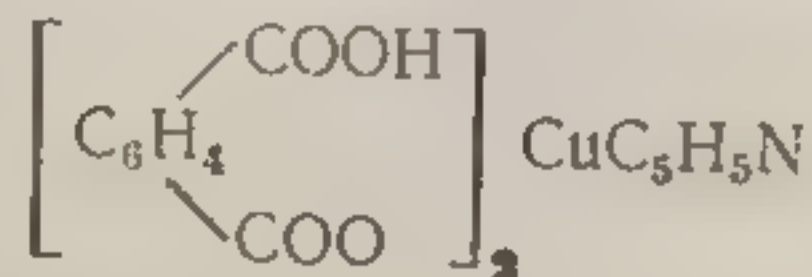
Фталевая кислота кристаллизуется в ромбических кристаллах, т. пл. 184° , при плавлении разлагается на воду и фталевый ангидрид; плохо растворима в воде, легче—в спирте, нерастворима в хлороформе (отделение от бензойной кислоты); константа диссоциации: первая ступень $1 \cdot 10^{-3}$ (50°); вторая ступень $4,7 \cdot 10^{-6}$ (25°). Соли фталевой кислоты хорошо кристаллизуются. Фталевая соль анилина, иглы, т. пл. $145-146^\circ$. Диэтиловый эфир фталевой кислоты, жидкость; т. кип. 288° (испр.); $d^{20}=1,117$.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Фталевая кислота дает при сплавлении с резорцином в присутствии хлорида цинка флуоресцеин, который легко может быть обнаружен по зеленой флуоресценции его щелочных растворов. В маленькую пробирку помещают 0,1 г фталевой кислоты, 0,2 г безводного хлорида цинка и 0,2 г резорцина и сплавляют эту смесь на маленьком пламени в течение нескольких минут. По охлаждении прибавляют разбавленный раствор едкого натра. Присутствие фталевой кислоты можно обнаружить по появлению зеленой флуоресценции после сильного разбавления водой.

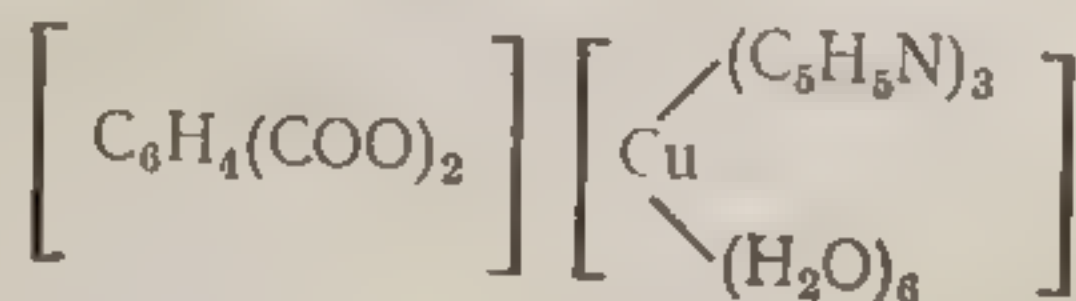
Подобные явления флуоресценции дают и другие, легко превращающиеся в ангидриды двухосновные кислоты.

б) о-Фталевую кислоту удастся отличить от терефталевой [78] по образованию комплексных солей пиридина и меди. 1,0 г о-фталевой кислоты, растворенной в 50 мл воды, дает с концентрированным раствором сульфата меди и пиридином осадок, не содержащего воды соединения



выпадающий лишь через несколько часов.

Наоборот, терефталевая кислота тотчас же дает осадок



Эта реакция позволяет открыть в присутствии о-фталевой кислоты терефталевую кислоту в количестве, не превышающем 2 мг. Соответствующие соли кобальта отличаются еще большей разницей в растворимости.

ОКСИКИСЛОТЫ

В оксикислотах наряду с карбоксильной группой присутствует и гидроксильная группа (спиртовая или фенольная).

Для открытия гидроксильной группы применяются обычные, свойственные ей реакции, причем часто приходится предварительно защитить карбоксильную группу, этерифицируя ее, например, спиртом в присутствии минеральной кислоты. Полученный сложный эфир оксикислоты легко поддается дальнейшему ацилированию. Этерификация оксикислоты осложняется возможностью

образования сложного эфира за счет 2 молекул самой оксикислоты. Поэтому, прежде чем приступить к исследованию неизвестной оксикислоты, следует на ряде предварительных опытов установить наиболее подходящие условия этерификации. В некоторых случаях удастся перейти непосредственно к доказательству присутствия гидроксильной группы. Оксикислоты, имеющие вторичную гидроксильную группу, могут быть окислены хромовой кислотой в кетокислоту, у которой присутствие карбоксильной группы доказывается реакциями образования солей или сложного эфира, а присутствие кетогруппы — реакцией оксимирования. Оксикислоты с первичной гидроксильной группой образуют при окислении двухосновные кислоты, если только не происходит разрыва углеродного скелета. Присутствие третичной группы легко может быть доказано реакцией отщепления воды и образованием непредельной кислоты.

Некоторые фенолкарбоновые кислоты отщепляют при нагревании углекислоту и могут быть затем идентифицированы при помощи обычных для фенолов методов.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ОКСИКИСЛОТЫ

α -ОКСИПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА, МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА $C_3H_5O_3$

$CH_3CH(OH)COOH$ М. в. 90,08

Молочная кислота встречается в виде двух оптически изомерных форм: *d*-молочной кислоты и *l*-молочной кислоты, и рацемической смеси этих двух оптически деятельных форм.

Кислота, образующаяся при молочнокислом брожении из сахара (молочного сахара), является неактивной рацемической *d,l*-молочной кислотой, в которой примешано небольшое количество *d*- или *l*-формы.

Товарная молочная кислота (*d, l*-молочная кислота) обычно представляет собой сиропообразную жидкость, содержащую около 90% молочной кислоты. Перегонкой при остаточном давлении 0,5—1 мм удастся выделить молочную кислоту в виде кристаллической расплывающейся массы; т. пл. 18°; т. кип. 82—85° при 0,5 мм и 122°—при 14—15 мм.

Молочная кислота смешивается с водой, спиртом и эфиром в любых соотношениях, нерастворима в бензоле, хлороформе и сероуглероде. Обычная товарная молочная кислота содержит помимо свободной кислоты и некоторое количество лактида.

d-Молочная кислота, называемая также паракислотой, присутствует в мышечном соке. Эта кислота представляет собой плоские, сросшиеся в звезды призмы, чрезвычайно легко расплывающиеся; т. пл. 25—26°. По своим свойствам подобна обычной молочной кислоте.

l-Молочная кислота кристаллизуется в виде призматических листочков, т. пл. 26—27°.

Лактат цинка $(C_3H_5O_3)_2Zn \cdot 3H_2O$, мелкие ромбические призмы, трудно растворим в холодной, легко—в кипящей воде, почти нерастворим в спирте; лактат кальция $(C_3H_5O_3)_2Ca \cdot 5H_2O$, тонкие иглы, собранные в сrostки; лактат магния $(C_3H_5O_3)_2Mg \cdot 3H_2O$, призматические иголки, трудно растворим в воде. Щелочные соли молочной кислоты хорошо растворяются в воде. Характерными для молочной кислоты являются соли кальция и магния, имеющие применение и при аналитическом открытии этой кислоты.

При нагревании водного раствора молочной кислоты с раствором перманганата калия (1 : 1 000) появляется характерный запах уксусного альдегида. Образование уксусного альдегида может быть доказано соответствующими химическими реакциями.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Молочная кислота дает иодоформную реакцию. Наибольшей чувствительности удается достичь при условии применения 9,0 н. раствора едкого кали и 0,1 н. раствора иода и при отношении иода к иодиду калия 1 : 1,3 [79].

б) К смеси из 5 мл серной кислоты и капли раствора сульфата меди прибавляют несколько капель раствора, исследуемого на присутствие молочной кислоты, и нагревают в течение 1—2 мин. на кипящей водяной бане. Быстро охлаждают и приливают 2—3 капли раствора тиюфена (10—20 капель тиюфена в 100 мл спирта [80]). В присутствии молочной кислоты при нагревании на водяной бане появляется вишнево-красная окраска. Чувствительность реакции 1 : 10 000.

в) Лактат серебра при действии иода превращается в уксусный альдегид, который далее доказывается по появлению синей окраски с нитропруссидом натрия и пиперидином. От добавления раствора щелочи синяя окраска изменяется в красную [81].

г) При окислении молочной кислоты бихроматом калия в присутствии серной кислоты образуется уксусный альдегид, который улавливается при перегонке реактивом Несслера. Окраска последнего указывает лишь на возможное присутствие в пробе молочной кислоты. Предел чувствительности 0,005% [82].

д) 0,2 мл раствора молочной кислоты нагревают с 2 мл концентрированной серной кислоты и по охлаждении добавляют 1—2 капли 5-процентного спиртового раствора гваякола; появляется фуксиново-красная окраска [83]. Муравьиная, уксусная, яблочная, бензойная и салициловая кислоты не дают окраски, лимонная дает слабую желтую окраску, винная хотя и слабую, но вполне отчетливую розовую окраску.

е) При нагревании молочной кислоты с разбавленной серной кислотой (1 : 1) и резорцином появляется интенсивная красная окраска; винная кислота в тех же условиях не дает окраски совсем или появляется лишь слабая окраска [84]. Подобную цветную реакцию дают с молочной кислотой и другие фенолы. Например, 0,5 мл раствора молочной кислоты обрабатывают при охлаждении 3 мл серной кислоты и наливают на поверхность смеси при температуре, не превышающей 50°, 2 мл свежеприготовленного 1-процентного водного раствора пирокатехина. Появляется красная окраска [85]. Следует помнить, что фенолы дают подобную окраску и со многими альдегидами.

ж) В сухую пробирку вливают каплю испытуемого раствора молочной кислоты и 1 мл 96-процентной серной кислоты, нагревают на водяной бане в течение 2 мин. до 85°, охлаждают и вносят кристаллик *п*-оксидифенила. Перемешивают один раз, вращая пробирку, и оставляют стоять в течение 10—30 мин. В присутствии молочной кислоты появляется фиолетовая окраска, переходящая при длительном стоянии в красно-фиолетовую.

Это испытание можно проводить иначе. В сухую пробирку вливают каплю испытуемого раствора содержащую около 0,01 мг молочной кислоты, вносят кристаллик *п*-оксидифенила и 1 мл 96-процентной серной кислоты. Нагревают на водяной бане в течение 2 мин. до 85°; в присутствии молочной кислоты появляется синеватая флуоресценция [86].

з) Открытие молочной кислоты в виде лактата кальция. К 20 мл приблизительно 0,1-процентного раствора молочной кислоты прибавляют известковую воду до слабощелочной реакции по фенолфталеину и выпаривают раствор. Небольшой остаток извлекают горячим 93-процентным спиртом и к фильтрату приливают в два приема по 5 мл эфира. Тотчас или вскоре появляется белый липкий осадок. Реакционную смесь оставляют стоять до следующего дня, а затем небольшое количество осадка помещают в пробирку, смачивают одной

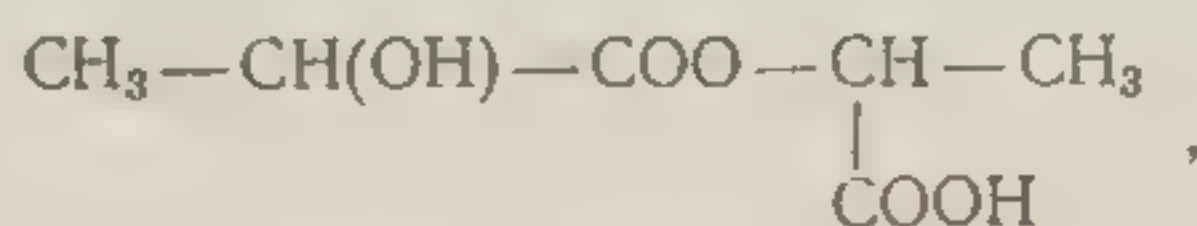
капель реакционного раствора и исследуют осадок под микроскопом. Лактат кальция легко идентифицировать по форме кристаллов, представляющих собой тонкие, собранные в пучки, иглы.

Этот метод после соответствующих изменений был использован для открытия молочной кислоты в помидорах [87].

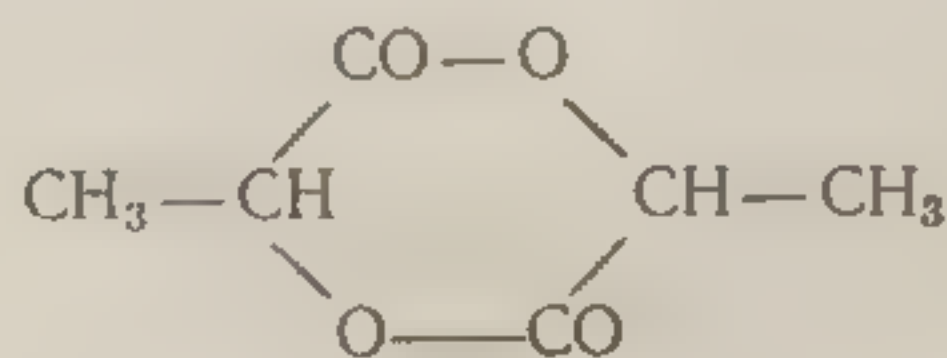
и) Лактат натрия дает с хлоридом железа (III), взятым без большого избытка, комплексную соль — феррилактат натрия состава $[\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3]\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которая при упаривании на водяной бане выпадает в виде характерного зеленовато-белого осадка [88].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Ацидиметрическое определение. Молочную кислоту можно титровать 1,0 н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора. Однако следует обратить внимание на то, что молочная кислота, находящаяся в концентрированном виде, способна давать сложные эфиры, в которых карбоксильная группа одной молекулы кислоты этерифицирована гидроксильной группой другой молекулы. При этом образуется так называемая лактилмолочная кислота



которая при дальнейшем отщеплении воды превращается в циклическое соединение—лактид



При комнатной температуре на титрование моля молочной кислоты и моля лактилмолочной кислоты расходуется по молю щелочи. Следовательно, прямое титрование указывает количество свободных кислот, причем расчет ведется на молочную кислоту. После дальнейшего прибавления щелочи и нагревания на водяной бане молекула лактилмолочной кислоты расщепляется на 2 молекулы молочной кислоты, причем на моль кислоты расходуется еще 1 моль щелочи. Избыток щелочи оттитровывают раствором соляной кислоты. Чтобы исключить ошибку, вызываемую поглощением углекислоты во время титрования и нагревания, к оттитрованному бесцветному раствору приливают еще 2 мл 1,0 н. раствора соляной кислоты, нагревают для удаления угольной кислоты в течение 2 мин. на водяной бане и затем оттитровывают остаток кислоты раствором щелочи. Полное содержание кислот вычисляется по разности между количествами прибавленного 1,0 н. раствора щелочи и израсходованного на обратное титрование раствора 1,0 н. соляной кислоты. Так как при вытеснении угольной кислоты из подкисленного раствора удаляется также и угольная кислота, присутствовавшая в виде карбонатов в титрованном растворе щелочи (конечно, в том случае, если для титрования применялся раствор, не освобожденный от карбонатов), то в отдельном контрольном опыте, проводимом совершенно так же, как и основное определение, устанавливают величину, поправки на присутствие карбонатов в титрованном растворе. Эту величину можно также вычислить, пользуясь титром, установленным по метиловому оранжевому. Содержание свободных кислот вычисляется на основании титра, установленного при комнатной температуре по фенолфталеину.

Окисление молочной кислоты перманганатом калия [89]. Молочная кислота окисляется раствором перманганата калия в щелочной среде до

щавелевой кислоты, последнюю можно далее осадить в виде оксалата кальция и определить его количество взвешиванием или оксидиметрическим титрованием.

Ход определения. 10 г молочной кислоты или соответствующее количество ее раствора разбавляют водой до литра; 100 мл полученного раствора обрабатывают концентрированным раствором едкого кали в таком количестве, чтобы в растворе оставались свободными не меньше 3 г едкого кали, затем при перемешивании приливают 5-процентный раствор перманганата калия до тех пор, пока раствор первоначально зеленый, не будет сохранять после осаждения перекиси марганца фиолетовую окраску. Раствор нагревают до кипения, причем фиолетовая окраска должна сохраниться, и после охлаждения приливают раствор перекиси водорода до полного обесцвечивания. Еще раз кипятят, фильтруют, хорошо промывают осадок и осаждают в фильтрате щавелевую кислоту в виде оксалата кальция, предварительно подкислив раствор уксусной кислотой. Осадок оксалата кальция высушивают на фильтре, переводят прокаливанием в окись кальция и в таком виде взвешивают. По весу CaO вычисляют количество молочной кислоты.

Определение молочной кислоты в соках животных тканей. Количественное определение молочной кислоты в соках животных тканей производится по следующему методу [90, 91]: испытуемый материал, например экстракт из мышечной ткани, обрабатывают для удаления белков хлоридом ртути (II) и в фильтрате после удаления ртути осаждают углеводы при помощи сульфата меди и окиси кальция. В профильтрованном растворе молочную кислоту окисляют в уксусный альдегид, действуя перманганатом калия, и отгоняют уксусный альдегид, улавливая его в титрованный 0,02 н. раствор бисульфита калия; остаток бисульфита определяют иодометрическим титрованием. 1 мл 0,02 н. раствора бисульфита, израсходованного на связывание уксусного альдегида, соответствует 0,00045 г молочной кислоты. Окисление проводят с 0,002 н. раствором перманганата калия, титрование бисульфита—0,01 н. раствором иода. Этот метод дает удовлетворительные результаты только при точном соблюдении всех предписанных условий определения. См. также [92—95].

Определение молочной кислоты в вытяжках из органов животных. Для определения молочной кислоты в вытяжках из органов животных и в моче разработаны многочисленные методы. Во всех этих методах молочную кислоту предварительно извлекают этиловым эфиром. Далее молочную кислоту можно подвергнуть разложению при действии концентрированной серной кислоты и определить выделяющуюся при реакции окись углерода в нитрометре [96]. Об определении молочной кислоты см. также [97, 98].

Колориметрическое определение. Основной метод колориметрического определения молочной кислоты в крови [99] подвергался некоторым изменениям [100]. Исследуемую кровь освобождают от белков, действуя метафосфорной кислотой, и от углеводов, действуя сульфатом меди; остаток медных солей осаждают окисью кальция. Полученный раствор молочной кислоты обрабатывают чистой концентрированной серной кислотой и по охлаждении приливают к нему 0,125-процентный раствор вератрола в абсолютном спирте. Появляющаяся в присутствии молочной кислоты красная окраска колориметрируется через 20 мин. Требуется строгое соблюдение разработанных условий; особенно приходится заботиться о тщательной очистке всех применяемых пипеток и стаканчиков (очистка серной кислотой), так как в загрязненной посуде вместо прозрачного светлорозового раствора можно получить грязносерый или зеленый раствор, см. также [101, 102].

Определение молочной кислоты в присутствии β -оксимасляной. Молочная кислота окисляется перманганатом калия в кислой среде в уксусный альдегид, углекислоту и воду, а оксимасляная кислота дает лишь небольшие количества

ацетона. При
молочная кислота
масляная—в а
твором перман
будут присутст
и небольшое
масляной кист
уксусного альд
уксусный альд
отгоняют ацет
результатами
количество укс
кислоты.

Вторую п
перегоняют; в
дегида, которы
в присутствии
его в дистилля
числяется по

о-ОКСИБЕ

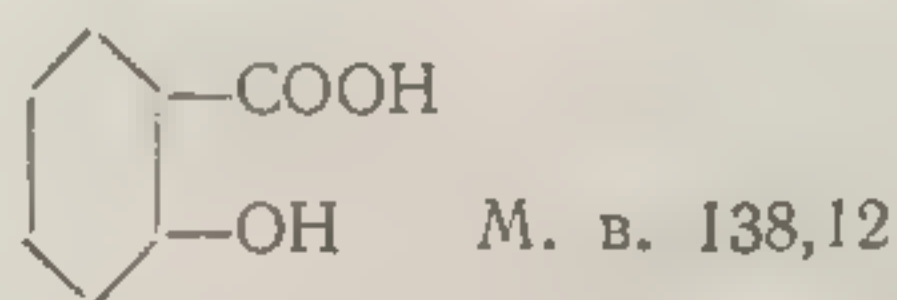
Салицилов
матических игл
растворяется в
спирта или эфи
роформе и сер
ских растворит
рах различных
натрия, бура,
глицерине, жи
ся без разлож
более высоких
салициловая
водяным паром
Салицилат
творим в воде
почти нераств
растворим в х
растворим в в
С солями
става и цвета,
нена к углеро
Метилловы
желтоватая ж
 $d_{20}^{20} = 1,1643$; г
соотношениях
кислоты дает
салициловой

ацетона. При окислении же 0,5-процентным раствором бихромата калия молочная кислота окисляется ■ уксусную кислоту, углекислоту ■ воду, а оксимасляная—в ацетон, углекислоту и воду. После окисления обеих кислот раствором перманганата калия и перегонки продуктов окисления в дестилляте будут присутствовать уксусный альдегид, образовавшийся из молочной кислоты, и небольшое количество ацетона, полученного в результате окисления β -оксимасляной кислоты. Дестиллят делят на две части: в одной определяют сумму уксусного альдегида и ацетона бисульфитным методом, в другой части окисляют уксусный альдегид ■ щелочной среде перекисью водорода до уксусной кислоты, отгоняют ацетон и определяют последний иодометрически. Разница между результатами бисульфитного и иодометрического определений указывает на количество уксусного альдегида, а таким образом и на количество молочной кислоты.

Вторую пробу испытуемого раствора окисляют бихроматом калия и перегоняют; в дестилляте присутствует некоторое количество уксусного альдегида, который окисляют до уксусной кислоты, действуя перекисью водорода в присутствии щелочи; из щелочного раствора отгоняют ацетон и определяют его в дестилляте иодометрически. Количество β -оксимасляной кислоты вычисляется по количеству ацетона [103].

АРОМАТИЧЕСКИЕ ОКИСКИСЛОТЫ

О-ОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА, САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА $C_7H_6O_3$



Салициловая кислота кристаллизуется в бесцветных моноклинных призматических иглах, не имеющих запаха, т. пл. 157° . 1 часть салициловой кислоты растворяется в 445 частях воды при 15° и в 15 частях кипящей воды, в 2 частях спирта или эфира. Салициловая кислота легко растворяется в ацетоне, хлороформе ■ сероуглероде, симметричном дихлорэтилене и других органических растворителях. Кроме того, салициловая кислота растворяется в растворах различных солей, таких, как ацетат аммония, нитрат аммония, фосфат натрия, бура, в гидроокисях и карбонатах щелочей, в аммиаке, а также в глицерине, жирных и эфирных маслах. Салициловая кислота сублимируется без разложения при температуре ниже ее температуры плавления; при более высоких температурах происходит разложение. В катодном вакууме салициловая кислота сублимируется без разложения при 75° . Летуча с водяным паром.

Салицилат натрия $C_6H_4(OH)COONa$, белые чешуйки или иглы, легко растворим ■ воде, труднее в спирте; салицилат кальция $[C_6H_4(OH)COO]_2Ca \cdot H_2O$ почти нерастворим ■ воде; салицилат бария $[C_6H_4(OH)COO]_2Ba \cdot H_2O$ плохо растворим в холодной воде; салицилат меди $[C_6H_4(OH)COO]_2Cu \cdot 4H_2O$ легко растворим в воде и спирте.

С солями железа салициловая кислота дает основные соли различного состава и цвета, с солями ртути—соединения, в которых ртуть частично присоединена к углеродам бензольного ядра.

Метилловый эфир салициловой кислоты $HOC_6H_4COOCH_3$, бесцветная или желтоватая жидкость с запахом винтергрюнового масла, т. кип. $221-225^\circ$; $d_{20}^{20}=1,1843$; почти нерастворим в воде, легко в спирте и эфире и ■ любых соотношениях в жирах и эфирных маслах. Метилловый эфир салициловой кислоты дает положительную реакцию с хлоридом железа (III). Об ацетилсалициловой кислоте см. на стр. 255.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Подробный обзор качественных реакций салициловой кислоты см. [104].

Реакция с хлоридом железа (III). К 5 мл воды прибавляют каплю спиртового раствора салициловой кислоты (1 : 9) и каплю раствора хлорида железа (III). Появляется устойчивая сине-фиолетовая окраска, переходящая при сильном разбавлении в красно-фиолетовую. Реакция не специфична для салициловой кислоты, так как и многие другие соединения дают подобную окраску (см. стр. 90). Чувствительность реакции понижается в присутствии спирта [105].

Реакцию с хлоридом железа можно проводить и иначе. В эфирный раствор салициловой кислоты погружают подвешенную фильтровальную бумажку, пропитанную разбавленным раствором хлорида железа (III). В присутствии минимальных количеств салициловой кислоты на бумажке появляется окрашенная в фиолетовый цвет полоска [106].

Реакция с нитритом натрия. В пробирку вносят 0,05 г салициловой кислоты или 2 капли ее раствора, вливают около 2 мл концентрированной серной кислоты, перемешивают и после охлаждения приливают по каплям при постоянном встряхивании 10-процентный раствор нитрита натрия. В присутствии салициловой кислоты появляется непрерывно изменяющаяся окраска. Вначале она бывает оранжево-желтой, затем переходит в оранжево-красную, кроваво-красную с зеленоватым отливом и наконец в смородиново-красную [107]. Спектр этого раствора имеет лишь одну полосу поглощения между линиями D и E, максимум которой лежит около 552 мμ. Эта реакция свойственна и эфирам салициловой кислоты, но в последнем случае переходы окрасок становятся расплывчатыми и отчетливо удастся заметить только кровавокрасный цвет, предшествующий окончательному смородиновому.

Реакция с ванадатом аммония. 3—4 капли раствора салициловой кислоты нагревают до 100° с 1—2 мл серной кислоты; затем к охлажденной смеси приливают 2—3 капли реактива, представляющего собой раствор 1,0 г ванадата аммония в 200 г серной кислоты (моногидрата). Появляется красивая индиговосиняя окраска, вскоре исчезающая [104].

Реакция с реактивом Милона. Реактив Милона а) раствор сульфата ртути, приготовленный растворением при нагревании 5 г окиси ртути в 20 мл концентрированной серной кислоты и 100 мл воды, и б) 10-процентный раствор нитрита натрия. Несколько сантиграммов салициловой кислоты нагревают точно в течение 2 мин. на водяной бане с 1 мл раствора сульфата ртути (II), а затем прибавляют каплю 10-процентного раствора нитрита натрия; через несколько секунд появляется неустойчивая красная окраска [108].

Реакция со смесью нитрит натрия (калия)—сульфат меди. К исследуемому раствору салициловой кислоты приливают 4—5 капель 10-процентного раствора нитрита натрия или калия, такое же количество уксусной кислоты и каплю 10-процентного раствора сульфата меди; смесь нагревают в течение 45 мин. на кипящей водяной бане. После охлаждения появляется устойчивая красная окраска, которую целесообразнее наблюдать на белом фоне или сравнивать с окраской в контрольном опыте. Эта реакция позволяет обнаружить салициловую кислоту в количествах 0,005—0,01 мг. Бензойная, коричная, винная, лимонная кислоты, мальтол, изомальтол, орцин, арбутин и резорцин окраски не дают [109].

Реакция с п-нитрофенилдиазонием [110]. К раствору 0,01 г салициловой кислоты в 10 мл воды, содержащему 2 капли 10-процентного раствора едкого натра, приливают по каплям раствор сернокислого п-нитрофенилдиазония

до тех пор,
ную смесь
хивают его
бесцветным
снова слива
ный раство
бесцветным

При г
рофе ни
трированно
вливают 25 м
ного в 20
фильтруют.

Реакци
содержащ
серной кис
3 капель фо
красный цв
органически
а-нафтол, к
других отте

Реакци
тилглиокса
окраску [1

Бромол
отщепляет
растворе в
бромфенол

Ход
ра салици
пробкой,
калия и н
вания из
точный п
кислота,
приливаю
раствором
и при эт
ванный о
вершено
не удае
ком случ
1 мл 0,1
3 а м
шающем

до тех пор, пока не исчезнет появившаяся вначале красная окраска. Реакционную смесь извлекают эфиром, эфирный слой сливают сверху сифоном и встряхивают его с 20 каплями 10-процентного раствора едкого натра. Эфир остается бесцветным, раствор едкого натра окрашивается в красный цвет. Эфирный слой снова сливают и добавляют к нему 5 мл аммиака; при перемешивании аммиачный раствор окрашивается в красный цвет, эфирный же слой опять остается бесцветным.

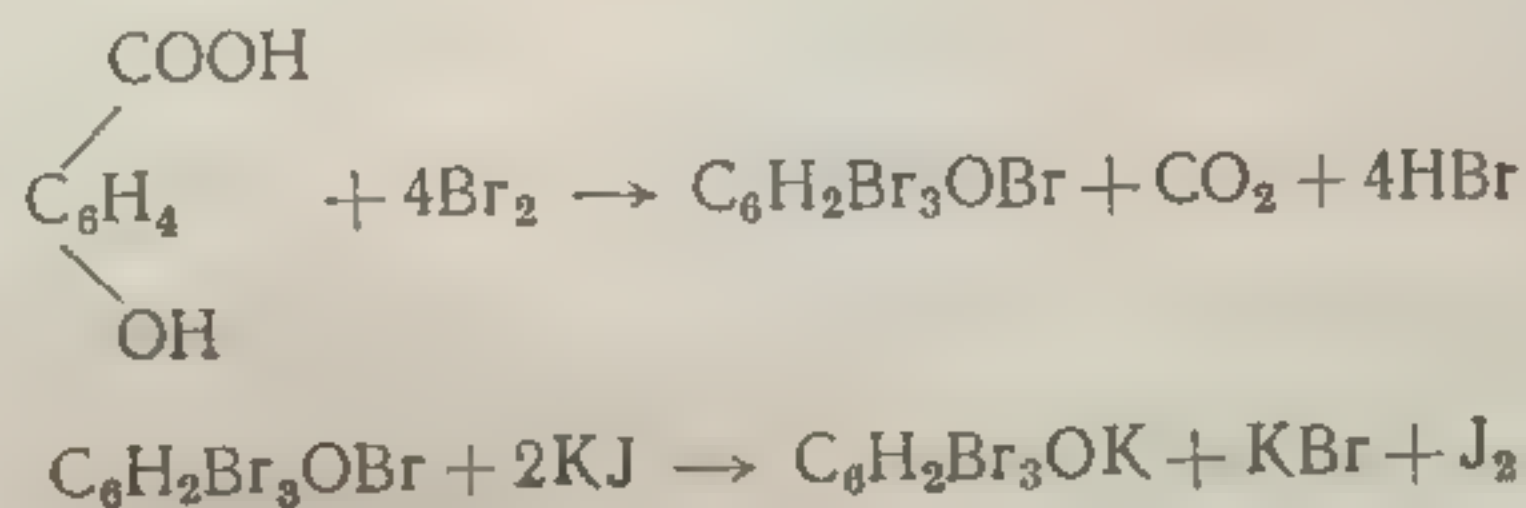
Приготовление раствора сернокислого п-нитрофенилдиазония. 2,5 г п-нитроанилина растворяют в 5 мл концентрированной серной кислоты, смешанной с 25 мл воды. Раствор разбавляют 25 мл воды и приливают к нему 1,5 г нитрита натрия, растворенного в 20 мл воды. После перемешивания разбавляют водой до 250 мл и фильтруют.

Реакция с формальдегидом и серной кислотой [111, 112]. Испытуемую пробу, содержащую не больше чем следы салициловой кислоты, растворяют в 2 мл серной кислоты и приливают каплю реактива, приготовленного растворением 3 капель формальдегида в 3 мл серной кислоты. Смесь окрашивается в розовато-красный цвет. Эту реакцию дают ацетилсалициловая кислота и салол. Другие органические соединения, такие как салицин, фенол, резорцин, пирогаллол, α-нафтол, коричная кислота и миндальная кислота, также дают окраски, но других оттенков.

Реакция с метилглиоксалем и серной кислотой. Салициловая кислота с метилглиоксалем и концентрированной серной кислотой дает красно-фиолетовую окраску [113].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Бромометрический метод. При действии брома салициловая кислота отщепляет углекислоту и дает бромистый трибромфенол, который в кислом растворе в присутствии иодида калия выделяет бром, превращаясь в трибромфенол [114]:



Ход определения [115]. К 25 мл, приблизительно 0,01 М раствора салициловой кислоты, налитого в коническую колбу с пришлифованной пробкой, прибавляют 25 мл 0,1 н. раствора бромата калия, 0,5—1 п-бромид калия и не больше 5 мл 4,0 н. раствора соляной кислоты. Во время бромирования избегают перемешивания, так как иначе может выделяться промежуточный продукт бромирования салициловой кислоты—дибромсалициловая кислота, не поддающаяся дальнейшему бромированию. Через 25—30 мин. приливают 5 мл 0,1 н. раствора иодида калия и титруют через 5 мин. 0,1 н. раствором тиосульфата. Крахмал прибавляют только к концу титрования и при этом сильно перемешивают, чтобы перевести в раствор весь адсорбированный осадком иод. Осадок по окончании титрования никогда не бывает совершенно белым, а всегда слегка окрашенным в синеватый цвет. Эту окраску не удается уничтожить прибавлением большого избытка тиосульфата. Во всяком случае, это явление объясняется не окрашиванием крахмала иодом. 1 мл 0,1 н. раствора бромата соответствует 0,002302 г салициловой кислоты.

З а м е ч а н и я. 1. Прибавление соляной кислоты в количестве, превышающем 5 мл 4,0 н. раствора на 50 мл, понижает расход брома. 10 мл 4,0 н.

раствора соляной кислоты дают ошибку около—8%, 15 мл 4,0 н. раствора около—14%.

2. Количество добавленного раствора бромата играет при этом определении подчиненную роль.

3. Метод пригоден для определения очень малых количеств салициловой кислоты, но при условии применения установленных концентраций соляной кислоты (5 мл 4,0 н. раствора соляной кислоты на 50 мл испытуемого раствора). Навески салициловой кислоты от 2 до 4 мг могут быть определены с точностью до 1%.

Иодометрический метод. Мессингером и Фортманом [116] был предложен иодометрический метод определения, основанный на реакции салициловой кислоты в щелочном растворе с иодом, причем на молекулу салициловой кислоты расходуется 6 атомов иода.

Салициловую кислоту растворяют в растворе едкого натра так, чтобы на каждую молекулу кислоты приходилось по меньшей мере 4 молекулы едкого натра. Для определения применяют объем раствора, содержащий примерно 0,05 г салициловой кислоты. Раствор нагревают на водяной бане и приливают к нему 0,1 н. раствор иода с избытком. При дальнейшем нагревании постепенно выпадает осадок, окрашенный в яркий красный цвет. По охлаждении подкисляют разбавленной серной кислотой, причем количество осадка увеличивается; разбавляют водой и титруют избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата. Молекуле салициловой кислоты соответствуют 6 атомов иода; 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 0,002302 г салициловой кислоты.

Недавно было проведено подробное изучение точности иодометрического определения салициловой кислоты [117]. В результате предложен следующий ход определения. В мерную колбу емкостью 50 мл вносят навеску салициловой кислоты около 0,23 г, растворяют ее в 12,5 мл 0,5 н. раствора едкого натра и доливают до метки. 5 мл полученного раствора обрабатывают в конической колбе с пришлифованной пробкой 0,5 г карбоната натрия и 50 мл воды и затем приливают 20 мл 0,1 н. раствора иода. Оставляют стоять на 20—30 мин., подкисляют 2,0 мл 5,5 н. раствора серной кислоты и титруют избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата (при использовании поправочного фактора) соответствует $0,002302 \pm 0,000007$ г салициловой кислоты.

Аргентометрический метод [118]. Раствор салициловой кислоты встряхивают с бромной водой; осадок трибромфенола собирают на фильтре и окисляют раствором перманганата калия, добавив несколько капель раствора сульфита натрия и серной кислоты. Раствор после окисления фильтруют и в фильтрате титруют бром-ион 0,1 н. раствором серебра по Фольгарду. При этом определении для бромирования можно пользоваться растворами бромида-бромата [109].

Колориметрическое определение. Колориметрическое определение основано на образовании красной окраски при действии на салициловую кислоту раствора хлорида железа (III). В каждом 100 мл испытуемого раствора должно содержаться не больше 1 мг салициловой кислоты. Наиболее правильные соотношения реактивов: 2 капли 0,33 М раствора хлорида железа (III) и 1 мл 4,0 н. раствора уксусной кислоты на 100 мл раствора салициловой кислоты [119]. Другим автором рекомендуется применять 50 мл раствора салициловой кислоты и 2 мл раствора, приготовленного из 54 мг шестиводного хлорида железа (III) и 10 мл уксусной кислоты в 100 мл воды [120].

Определение салициловой кислоты, салицилового альдегида и салигенина при совместном присутствии. Испытуемую смесь растворяют в эфире и салициловую кислоту извлекают измеренным количеством 0,5 н. раствора бикарбоната натрия; при этом в раствор переходит и некоторое количество салицилового альдегида, который в дальнейшем играет роль индикатора. Извлечение

салициловой к
тотчас окрашив
кого натра. Вс
вания 0,5 н. ра
который титру
количество, ко
полноту извле
эфирный раство
водой, содержа
вый альдегид
цилальдоксима
после осажде
высушивают и

Белые кр
и вкусом, т.
воды и 10 ча
и углекислы
бумажку в
только после

Ацетилс
эфиром. Так
сусной кисл
истинном со
омылении н
валент щело
нии должен
циловой ки
ния, расхо
титрования

Х о д
0,4 г), рас
0,1 н. рас
30,0 мл 0,
ником, с
5 мин. до
руют изб
израсход
салицило

Ацет
подобно
циловую
0,3 г ее п
оставля
ничем не
210° м-Ор

салициловой кислоты считается законченным, когда капля промывной воды тотчас окрашивается в желтый цвет от прибавления капли 0,5 н. раствора едкого натра. Все содовые вытяжки соединяют вместе и титруют до обесцвечивания 0,5 н. раствором соляной кислоты, и затем добавляют 1,0 мл избытка, который титруют 0,5 н. раствором едкого натра. При расчете учитывается и то количество, которое было прибавлено к промывным водам при испытании на полноту извлечения салициловой кислоты. Обработанный содовым раствором эфирный раствор содержит салициловый альдегид и салигенин. Его промывают водой, содержащей немного едкого натра, и затем отгоняют эфир. Салициловый альдегид в остатке осаждают в виде комплексной медной соли салицилальдоксима (см. стр. 191), а салигенин извлекают эфиром из фильтрата после осаждения салицилового альдегида. Эфир испаряют в вакууме, а осадок высушивают и взвешивают.

**АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА,
АСПИРИН $C_6H_4(OC_2H_5)COOH$**

Белые кристаллы, иголочки или листочки, со слабым кисловатым запахом и вкусом, т. пл. 135° (не резкая). 1 часть аспирина растворяется в 300 частях воды и 10 частях эфира, кроме того, аспирин растворяется в спирте, едких и углекислых щелочах. Водный раствор аспирина окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет. Аспирин дает окраску с хлоридом железа (III) только после гидролиза.

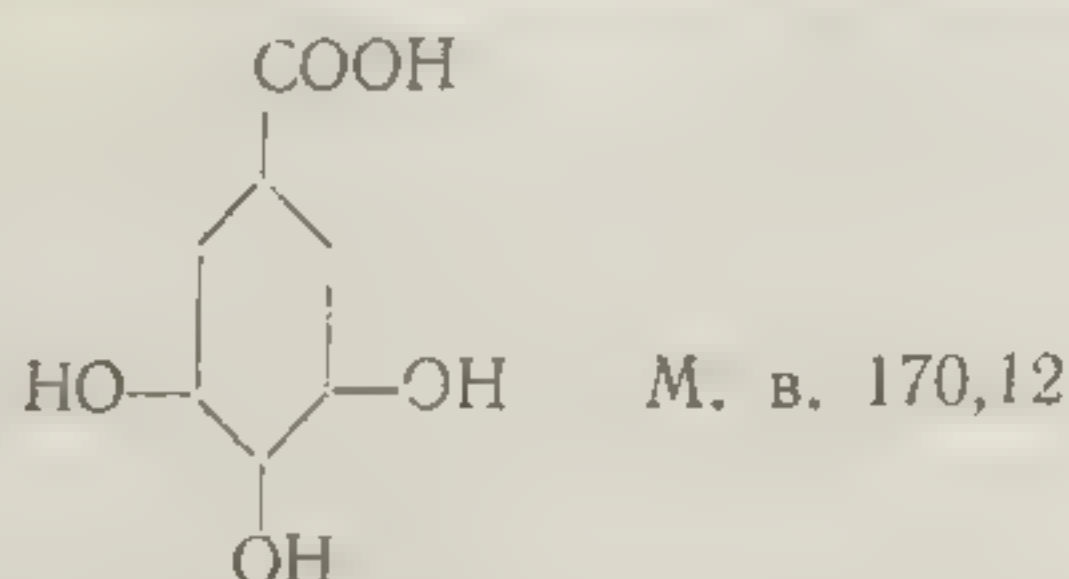
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Ацетилсалициловая кислота является одновременно кислотой и сложным эфиром. Так как она часто содержит примеси свободных салициловой и уксусной кислот, то титрование растворами щелочей не может дать указаний об истинном содержании ацетилсалициловой кислоты. Но при дополнительном омылении на моль ацетилсалициловой кислоты расходуется еще один эквивалент щелочи, и в случае чистой кислоты расход щелочи при первом титровании должен равняться расходу щелочи при втором титровании. Для ацетилсалициловой кислоты, содержащей посторонние примеси или продукты разложения, расход щелочи при первом титровании будет больше, чем при втором титровании.

Ход определения. Навеску ацетилсалициловой кислоты (около 0,4 г), растворенную в 10 мл спирта, титруют в присутствии фенолфталеина 0,1 н. раствором едкого натра до исчезновения окраски. Затем добавляют еще 30,0 мл 0,1 н. раствора едкого натра, соединяют колбу с воздушным холодильником, снабженным трубкой с натронной известью, и нагревают в течение 5 мин. до кипения. Охлаждают, не снимая трубки с натронной известью, и титруют избыток щелочи 0,1 н. раствором соляной кислоты. 1 мл 0,1 н. раствора, израсходованного при втором титровании, соответствует 0,018015 г ацетилсалициловой кислоты.

Ацетилсалициловую кислоту можно также определять и иодометрически, подобно тому как это описано для салициловой кислоты. Однако ацетилсалициловую кислоту необходимо предварительно омылить, добавив на каждые 0,3 г ее по 15 мл 0,5 н. раствора едкого натра и нагревая на водяной бане или оставляя смесь на ночь при комнатной температуре. Дальнейшее определение ничем не отличается от определения салициловой кислоты.

м-Оксибензойная кислота, т. пл. 200° . п-Оксибензойная кислота, т. пл. 210° .

ГАЛЛОВАЯ КИСЛОТА $C_7H_6O_5$ 

Галловая кислота кристаллизуется из воды с одной молекулой кристаллизационной воды, которую теряет при 100° ; т. пл. 239° с разложением; 1 часть галловой кислоты растворяется в 3 частях кипящей воды. При 15° в 100 частях эфира растворяются 2,5 части галловой кислоты, в 100 частях 90-процентного спирта—18,9 части, в 100 частях ацетона—29,4 части, в 100 частях уксусного эфира—8,4 части галловой кислоты; в хлороформе она нерастворима. При нагревании галловая кислота разлагается, образуя пирогаллол и угольную кислоту; с антимоилтартратом калия дает белый мелкокристаллический осадок, растворимый в растворе сегнетовой соли. Галловая кислота не вызывает свертывания растворов желатины и клея и не дает осадков с алкалоидами.

Растворы молибдатов дают с растворами галловой кислоты желтую, хроматы щелочей—зелено-желтую и ванадиевая кислота—темносинюю окраску. Галловая кислота поглощает в щелочном растворе кислород, причем раствор окрашивается в коричневый цвет. Водные растворы галловой кислоты восстанавливают аммиачный раствор окиси серебра, раствор Фелинга и соли благородных металлов.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) 2 мл приблизительно 1-процентного раствора галловой кислоты обрабатывают 1-процентным раствором иодида калия, взятым в избытке, разбавляют водой и раствором какой-либо соли, имеющей слабую щелочную реакцию, до 300—500 мл; в присутствии галловой кислоты появляется красно-фиолетовое окрашивание [121]. Слабые органические кислоты и иодистоводородная кислота в противоположность минеральным разбавленным кислотам не мешают реакции. В присутствии концентрированных щелочей и карбонатов появляется грязнокоричневое окрашивание*.

б) Разбавленный водный раствор пикриновой кислоты, обработанный избытком аммиака, окрашивается при добавлении галловой кислоты в красный цвет, изменяющийся затем в зеленый.

в) При добавлении к раствору галловой кислоты свежеприготовленного 1-процентного раствора сульфата железа (II) и ацетата натрия появляется фиолетовая окраска, исчезающая под влиянием минеральных кислот.

г) 1-процентный раствор галловой кислоты дает при встряхивании с раствором цианида калия (1 : 30) светлую рубиново-красную окраску, исчезающую при стоянии и снова появляющуюся после нового встряхивания.

д) Раствор 50 мг галловой кислоты в 5 мл воды окрашивается от одной капли раствора хлорида железа (III) в темносиний цвет.

Раствор 10 мг галловой кислоты в 2 мл спирта от 1 капли раствора хлорида железа (III) окрашивается в яркий индигово-синий цвет; после добавления еще нескольких капель реактива окраска приобретает фиолетовый оттенок. Добавление к спиртовому раствору галловой кислоты сначала ацетата натрия, а затем раствора хлорида железа (III) вызывает появление сине-фиолетовой окраски.

* Проверая эту реакцию, автор получил грязную красно-фиолетовую окраску; окраска не всегда бывает вполне отчетливой и при всех остальных описанных реакциях галловой кислоты.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Количественное определение галловой кислоты основано на осаждении ее сульфатом меди [122]. Раствор 0,5 г галловой кислоты в 100 мл воды обрабатывают 1 г взмученного карбоната бария (для связывания выделяющейся в дальнейшем серной кислоты), нагревают до 90° и приливают 0,25 н. раствор сульфата меди до тех пор, пока капельная проба не покажет присутствия меди в растворе. Титр раствора сульфата меди устанавливают по навеске чистой галловой кислоты. Вполне пригодны продажные препараты галловой кислоты.

Производные галловой кислоты. 0,2-процентный водный раствор ванадата аммония или 0,5-процентный раствор ванадата натрия окрашивает галловую кислоту и таннин в темный синий цвет; дерматол, танниген и таннальбин — в зеленоватый. Танноформ дает с раствором ванадата натрия бледную фиолетовую окраску, переходящую затем в темнозеленую; с раствором ванадата аммония — зелено-коричневую, быстро изменяющуюся при нагревании в синезеленую [123].

ДВУХОСНОВНЫЕ ОКСИКИСЛОТЫ

ЯБЛОЧНАЯ КИСЛОТА $C_4H_6O_5$ 

Яблочная кислота кристаллизуется в виде расплывающихся игл, т. пл. 100°, очень легко растворяется в воде и спирте. 100 частей эфира растворяют при 15° 8,4 части яблочной кислоты. Яблочная кислота природного происхождения имеет левое вращение. Бариевая соль яблочной кислоты $C_4H_4O_5Ba$ растворима в воде.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Нейтральный раствор яблочной кислоты не осаждается хлоридом кальция в присутствии хлорида аммония даже при кипячении, но дает белый осадок после прибавления 1—2 объемов спирта. Этот осадок при нагревании в спиртовом растворе превращается в мягкие комочки, затвердевающие после охлаждения и при раздавливании рассыпающиеся в белый порошок. Такое поведение яблочной кислоты позволяет отделить ее от многих других кислот, например от муравьиной, уксусной, щавелевой, винной, лимонной, бензойной и галловой кислот [124, 125].

б) При окислении яблочной кислоты бихроматом калия в растворе серной кислоты появляется сильный запах свежих яблок, вероятно вследствие образования уксусного альдегида [126, 127].

в) Раствор яблочной кислоты окрашивается нитратом кобальта в присутствии едкого натра в темносиний цвет (лимонная кислота дает такую же окраску); добавление по каплям аммиачного раствора меди приводит к зеленой окраске, не наблюдаемой в случае других кислот [128].

г) 2—3 капли водного раствора яблочной кислоты нагревают с 2 мл концентрированной серной кислоты и небольшим количеством орцина в течение 5 мин. на водяной бане и после охлаждения разбавляют водой, к холодному раствору приливают по каплям концентрированный раствор аммиака; появляется синяя флуоресценция, зависящая от образования гомоумбеллиферона [129].

д) При нагревании раствора яблочной кислоты с суспензией 1 г салицилата кальция появляется неустойчивая розовая окраска (см. Янтарная кислота) [130].

Яблочная кислота дает положительную иодоформную реакцию, что также может быть использовано для ее открытия.

1-процентном спиртовом растворе анилина, содержащем 4% уксусной кислоты. Если стенку пробирки поцарапать стеклянной палочкой, то появляется осадок, состоящий из бесцветных тонких кристаллов.

б) При кипячении бесцветного раствора винной кислоты с раствором нитрата кобальта и избытком раствора едкого натра смесь окрашивается в ярко-синий цвет; окраска при охлаждении исчезает [137].

в) Раствор винной кислоты обрабатывают раствором хлорида гексааминокобальта (1 часть на 12 частей воды), добавляют раствор едкого натра и кипятят; первоначально желтый раствор становится постепенно зеленым и затем сине-фиолетовым. Яблочная, янтарная, уксусная, щавелевая и лимонная кислоты не дают этой реакции [138].

г) При нагревании винной кислоты с 1 мл раствора 1 г резорцина в 100 г концентрированной серной кислоты до 125° появляется фиолетовая окраска. Реакция удается лишь при отсутствии нитратов, нитритов и других окислителей. В случае необходимости их предварительно восстанавливают цинком и серной кислотой (см. также щавелевая кислота, стр. 241) [139].

Дениже [140] рекомендует применять раствор 2 г резорцина в 100 мл воды, содержащей 0,5 мл серной кислоты [141].

Вместо резорцина с тем же успехом можно пользоваться и флороглюцином; пирогаллол в присутствии серной кислоты дает фиолетовую окраску [142]. При нагревании на голом пламени смеси из нескольких сантиграммов винной кислоты с 2 мл 0,2-процентного раствора β -нафтола в концентрированной серной кислоте появляется синяя с зеленоватым оттенком окраска, которая исчезает или переходит в желтую после разбавления водой. Яблочная кислота не мешает реакции, лимонная дает сине-фиолетовую окраску (см. стр. 263) [143].

д) К водному раствору винной кислоты прибавляют раствор ацетата уранила и выставляют смесь не меньше чем на 30 мин. на солнечный свет или освещают сильным искусственным источником света. Винная кислота превращается в глиоксаль, который может быть осажден фенилгидразином или *p*-фенилгидразинсульфокислотой [144]. Присутствие лимонной кислоты не мешает реакции.

е) Небольшое количество винной кислоты нагревают на водяной бане в течение 30 мин. со свежеприготовленным раствором $\beta\beta$ -динафтола (0,05 г динафтола в 100 мл 96-процентной серной кислоты). Сам реактив окрашен в желтоватый или коричневато-желтый цвет и сразу после приготовления имеет слабую фиолетовую флуоресценцию; после нагревания в присутствии винной кислоты фиолетовая флуоресценция ослабевает или совершенно исчезает, но зато появляется более интенсивная зеленая флуоресценция [86]. Чувствительность реакции 0,01 мг винной кислоты.

Из органических кислот реакции не мешают щавелевая, янтарная, салициловая, галловая и др., гликолевая и глиоксиловая дают красновато-коричневую, глицериновая кислота—серую, глюконовая и глюкуроновая кислоты—зеленую (до сине-зеленой), яблочная—зеленую окраску; последняя из них дает, кроме того, и коричневатую флуоресценцию. Коричная кислота дает желтую окраску с одной серной кислотой.

ж) В пробирку помещают небольшое количество пробы, испытываемой на присутствие винной кислоты или тартрата кальция, прибавляют к ней несколько миллилитров раствора 0,01 г галловой кислоты в 100 мл 96-процентной серной кислоты и нагревают на голом пламени до 120—155°. Уже в присутствии 1 мг винной кислоты, обработанной 10 мл реактива, появляется синяя окраска, в присутствии 0,01 мг и 1 мл реактива окраска становится синева-зеленой, а при количестве 0,002 мг—желтовато-зеленой [145]. Похожую окраску дают гликолевая и тартроновая кислоты, в то время как глицериновая и глиоксиловая кислоты, формальдегид и углеводы вызывают изменение желтого цвета реактива в коричневый. Из известных кислот реакции не мешают

следующие: щавелевая, лимонная, яблочная, янтарная, муравьиная, уксусная, молочная, салициловая.

з) При нагревании винной кислоты, взятой в количестве нескольких сантиграммов, со смесью из равных частей уксусного ангидрида и пиридина появляется изумрудно-зеленая окраска [146, 147]. Лимонная кислота дает карминово-красную, аконитовая—фиолетово-красную, трикарбаллиловая кислота—синевато-красную, малоновая—цвета красного дерева, агарициновая кислота—фиолетово-коричневую окраску. Не дают цветных реакций щавелевая, янтарная, слизевая, молочная, аспарагиновая кислоты, глицерин и глюкоза.

Реакции, позволяющие отличить винную кислоту от лимонной, см. на стр. 264.

РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ

Осаждение в виде тартрата калия (винного камня) и тартрата кальция
Тартрат калия выпадает из раствора винной кислоты в виде кристаллического осадка при действии ацетата калия; осаждению способствует трение стенок пробирки стеклянной палочкой или добавление спирта.

Хлорид кальция, взятый в избытке, осаждает из нейтральной среды тартрат кальция, растворимый в уксусной кислоте. Присутствие аммонийных солей мешает осаждению. Тартрат кальция растворяется в растворах щелочей, не содержащих углекислых солей, и снова выпадает при кипячении в виде студенистой массы [148].

Раствор винной кислоты, не содержащий минеральных кислот, нагревают в течение короткого времени до кипения с суриком, взятым в небольшом избытке; фильтрат обрабатывают при кипячении равным объемом 20-процентного роданида калия; при стоянии через некоторое время выпадает осадок сульфида свинца [149]. Аналогично ведут себя щавелевая и лимонная кислоты; муравьиная, уксусная и янтарная кислоты не дают осадков.

Нейтральные водные растворы тартратов, имеющие концентрацию не ниже 0,1%, дают с хлоридом железа (III) при нагревании желтый осадок, повначале растворяющийся [150].

Для открытия винной кислоты могут быть использованы кристаллы тартрата кальция характерной формы [151].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для количественного определения винной кислоты предложено очень много методов; эти методы в свою очередь подвергались разнообразным изменениям и улучшениям в зависимости от анализируемого материала. Так, существуют различные методы определения винной кислоты в вине, в винном камне, в винных дрожжах, в фруктовых соках и фруктах; известны методы, позволяющие определять винную кислоту в присутствии других органических кислот, таких, как янтарная, яблочная, лимонная, таннин и т. д. В некоторых, правда редких, случаях удается применить непосредственное титрование винной кислоты.

Методы определения, основанные на окислении. Бихромат калия в присутствии серной кислоты окисляет винную кислоту до угольной кислоты и воды; избыток бихромата можно определить иодометрически и по расходу бихромата вычислить количество винной кислоты. Чтобы окисление протекало нацело, необходимо, чтобы в реакционной смеси сохранялась высокая концентрация серной кислоты, а избыток бихромата составлял не меньше 100% [152].

Винная кислота гладко окисляется и сульфатом церия (IV), так что и этот окислитель может быть применен для количественного оксидиметрического определения винной кислоты. Раствор винной кислоты, содержащий серную кислоту, обрабатывают измеренным количеством раствора сульфата церия (IV), нагревают в течение длительного времени до кипения и по охлаждении титруют избыток сульфата церия (IV) раствором сульфата железа (II) [174].

Определение осаждением в виде тартрата калия (винного камня). Вторым путем определения винной кислоты—осаждение ее в виде кислой калиевой соли; осадок последней после фильтрования и удаления посторонних примесей может быть непосредственно оттитрован 0,2 или 1,0 н. раствором щелочи. Подобный метод положен в основу определения винной кислоты в дрожжах, сыром винном камне, а также является общепринятым методом определения винной кислоты в вине.

Неоднократно с разных сторон высказывались сомнения относительно точности этого метода и вносились предложения с целью его улучшения [153, 154].

Тщательное критическое изучение общепринятого метода определения винной кислоты [155] показало, что получение точных результатов возможно в том случае, если реакционная смесь имеет определенную концентрацию водородных ионов около $3,67 \cdot 10^{-4}$, что соответствует $pH \sim 3,44$.

Эту оптимальную концентрацию водородных ионов необходимо во время осаждения поддерживать постоянной, так как при осаждении винного камня под действием хлорида калия происходит повышение концентрации водородных ионов. В качестве наиболее подходящей буферной смеси можно пользоваться смесью из 2 мл уксусной кислоты и 0,5 мл 20-процентного раствора ацетата калия. Такая смесь не дает повышаться концентрации водородных ионов, связывая их и превращая ионы ацетата в недиссоциированную уксусную кислоту, а при понижении концентрации водородных ионов отдавая ионы водорода за счет увеличения диссоциации уксусной кислоты.

Вместо буферной смеси уксусная кислота—ацетат калия предложено пользоваться смесью муравьиная кислота—формиат щелочного металла [155]. Так как вводимая при этом определении поправка на растворимость тартрата калия сравнительно велика, то при анализе растворов, содержащих менее 0,2% винной кислоты, полезно перед осаждением добавить к раствору известное количество винной кислоты. Величина концентрации водородных ионов проверяется потенциометрически или колориметрически.

Ход определения. В стакан конической формы (с носиком) емкостью 250 мл, имеющий метку, соответствующую объему 100 мл, вливают точно 100 мл испытуемого раствора, концентрация которого должна составлять не более 0,8 и не менее 0,3% винной кислоты. Вносят несколько кипятильных камней и упаривают раствор наполовину. По охлаждении концентрацию водородных ионов доводят до требуемой величины, отвечающей $pH \sim 3,27$, добавляя раствор щелочи или кислоты в количестве, установленном отдельным опытом. Затем вливают 20 мл 1,0 н. раствора муравьиной кислоты и 5 мл 1,0 н. раствора едкого кали и вносят 10 г измельченного в порошок хлорида калия. Когда хлорид калия при перемешивании будет почти нацело растворен, доливают смесь водой до 100 мл. При помощи сильного трения и царапания стенок стакана стеклянной палочкой в течение 2 мин. вызывают осаждение тартрата калия. Смесь оставляют на ночь (18 час.) при комнатной температуре (20°), а затем осадок отсасывают через стеклянный фильтр, с прокладкой из бумажной фильтровальной массы. Чтобы перенести осадок на фильтр и промыть его, расходуют всего 30 мл 66-процентного по объему этилового спирта, не содержащего кислот; это количество распределяют таким образом, чтобы осадок, находящийся на фильтре, удалось промыть три раза. Осадок, отжатый почти досуха, смывают вместе с бумажной массой при помощи горячей, не содержащей щелочей воды (достаточно 40—50 мл) обратно в стакан, где производилось осаждение. При постоянном перемешивании палочкой, чтобы избежать разбрызгивания, нагревают раствор до начинающегося кипения; горячий раствор после растворения тартрата калия титруют раствором щелочи 1,0, 0,5 или 0,2 н. концентрации в зависимости от количества тартрата калия. Конец титрования определяют капельной пробой на лакмусовую бумажку или (для неокрашенных растворов) в присутствии фенол-

фталейна. К израсходованному на титрование количеству раствора едкого кали прибавляют в качестве поправки на растворимость по 1,1 мл 0,2 н. раствора на каждые 100 мл анализируемого раствора. Например, 100 мг раствора, на титрование которых израсходовано a мл 0,2 н. раствора едкого кали, содержат винную кислоту в количестве $x = 0,03(a + 1,1)$.

Осаждение винной кислоты в виде рацемата. К раствору d -винной кислоты прибавляют l -винную кислоту и осаждают рацемат в виде кальциевой соли. Кальциевая соль рацемата в отличие от кальциевой соли d -винной кислоты совершенно нерастворима в воде [156]. Описание простого способа приготовления необходимой для этого анализа l -винной кислоты из d -ксилозы см. [157].

Ход определения. К 25 мл раствора, содержащего винную кислоту (например, вина), прибавляют 10 мл 2-процентного раствора l -тартрата аммония и 20 мл раствора, приготовленного из 16,0 г карбоната кальция и 120 мл уксусной кислоты в 1 л воды. После получасового стояния осадок собирают на фильтре, промывают и растворяют в горячем 0,1 н. растворе серной кислоты. Раствор нагревают до кипения и титруют перманганатом калия. Из полученных результатов на каждый литр пробы вычитают 0,2 г, так как вместе с кальциевой солью рацемата осаждается и некоторое количество l -кислоты. Можно получить более точные результаты, если произвести повторное осаждение. Неактивная мезовинная, l -яблочная и лимонная кислоты не мешают определению [158].

Вместо того чтобы выделять винную кислоту в виде кальциевой соли рацемата в водных растворах, предлагается вести осаждение непосредственно в виде d -тартрата кальция, но в 32-процентном спирте, и взвешивать полученный осадок [159].

Винную кислоту можно также определить и поляриметрически, превратив ее в антимонитартрат натрия при действии антимоноксалата натрия [160].

Определение суммы кислот в вине и в пиве как пример титрования в окрашенных растворах. При титровании кислот в окрашенных растворах, например в вине или пиве, момент изменения цвета индикатора не может быть замечен достаточно точно, и поэтому конец титрования обычно устанавливают при помощи капельной пробы на лакмусовую бумажку. Наиболее целесообразно пользоваться бумажкой, окрашенной в переходный фиолетовый цвет (азолитминовой), указывающей как кислую, так и щелочную реакцию. Однако такой прием установления конца титрования менее точен, чем применение внутреннего индикатора. Поэтому при титровании растворов, в которых хотя и плохо заметен переход окраски индикатора, но окраска не слишком сильна, рекомендуется пользоваться в качестве индикатора тимолфталейном, где переход от желтого к синему более отчетлив. Вполне по заслугам оценен смешанный индикатор, составленный из 2 частей 0,1-процентного раствора фенолфталейна в 50-процентном спирте и 1 части 0,1-процентного раствора α -нафтолфталейна также в 50-процентном спирте. В кислой среде этот индикатор окрашен в слабый красный цвет, изменяющийся в щелочной среде в фиолетовый через промежуточный зеленый.

а) 25 мл вина нагревают до начала кипения, чтобы удалить угольную кислоту; горячую жидкость титруют раствором щелочи, концентрация которой не должна быть ниже 0,25 н. Концом титрования считается момент, когда капля жидкости, нанесенная на азолитминовую бумажку, вызовет появление синего кольца.

б) 50 мл пива нагревают в течение получаса до 40° в стакане, покрытом часовым стеклом, для удаления угольной кислоты и по охлаждении титруют 0,1 н. раствором щелочи. Темные сорта пива разбавляют двойным количеством прокипяченной воды. Конец титрования устанавливается капельной пробой по азолитминовой бумажке. Содержание кислоты выражают в градусах кислотности, соответствующих количеству миллилитров 0,1 н. раствора щелочи или граммов молочной кислоты на 100 г пива.

Лимонная
бесцветных ро
лимонной кис
зительно в 50
(18°); вторая ст
лимонной кис
растворим тру
ной кислоты
щелочной реак
кальция, котор
ся. Цитрат ба
ток, настолько
химического с
и молибденом

а) 5 мл 1
ния с 1 мл ра
ко капель 2-
вается, и из 1
лимонной ки

б) К рас
досуха. К ос
бане; появля
с зеленой ок
ржавчины ил
реакции удае
гих кислот,
уксусной, м

в) Чтобы
с 0,7 части г
миаком, уда
по каплям с
сутствии ли
нагревании

г) Неск
голом пламе
рованной с
окраска, и
разбавлени

д) Неб
сти уксусн
95°, подде
сид натрия
окраска. I
кислоты

е) Рас
в 100 мл
ния лим
зеленый

ТРЕХОСНОВНЫЕ ОКСИКИСЛОТЫ

ЛИМОННАЯ КИСЛОТА $C_6H_8O_7$ 

Лимонная кислота кристаллизуется с одной молекулой воды в виде крупных бесцветных ромбических призм, т. пл. (безводной кислоты) $153-154^\circ$; 1 часть лимонной кислоты растворяется в 0,55 части воды, в 1 части спирта и приблизительно в 50 частях эфира. Константа диссоциации: первая ступень $8,4 \cdot 10^{-4}$ (18°); вторая ступень $1,7 \cdot 10^{-5}$ (18°); третья ступень $4,0 \cdot 10^{-7}$ (18°). Щелочные соли лимонной кислоты хорошо растворимы в воде; цитрат кальция $C_6H_5O_7Ca_4H_2O$ растворим труднее в горячей воде, нежели в холодной. Раствор 1 г лимонной кислоты в 1 мл воды после добавления 40—50 мл известковой воды до щелочной реакции дает при кипячении белый хлопьевидный осадок цитрата кальция, который после охлаждения раствора в течение 3 час. снова растворяется. Цитрат бария $(C_6H_5O_7)_2Ba_3 \cdot 3,5H_2O$ кристаллизуется из воды в виде розеток, настолько характерных, что получение их можно использовать для микрохимического открытия лимонной кислоты. С сурьмой, мышьяком, вольфрамом и молибденом лимонная кислота дает комплексные соли.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) 5 мл 1—2-процентного раствора лимонной кислоты нагревают до кипения с 1 мл раствора сульфата ртути (II) (см. стр. 57), затем приливают несколько капель 2-процентного раствора перманганата калия. Раствор обесцвечивается, и из него выпадает белый осадок, заметный даже в присутствии 0,5 мг лимонной кислоты [161].

б) К раствору лимонной кислоты добавляют ванилин и выпаривают смесь досуха. К остатку приливают каплю серной кислоты и нагревают на водяной бане; появляется фиолетовая окраска [162]. Остаток растворяется в воде с зеленой окраской, изменяющейся от добавления аммиака в окраску цвета ржавчины или красную. Чувствительность реакции 0,001 г. При помощи этой реакции удается обнаружить до 0,02 г лимонной кислоты в присутствии других кислот, как-то, винной, яблочной, щавелевой, бензойной, салициловой, уксусной, молочной и т. д.

в) Чтобы открыть лимонную кислоту, 1 часть испытуемой пробы нагревают с 0,7 части глицерина до появления паров акролеина; всю массу извлекают аммиаком, удаляют избыток последнего при осторожном нагревании и прибавляют по каплям смесь из 1 части дымящей азотной кислоты и 2 частей воды. В присутствии лимонной кислоты появляется зеленая окраска, изменяющаяся при нагревании в синюю; винная и яблочная кислоты окрасок не дают [163].

г) Несколько сантиграммов лимонной кислоты осторожно нагревают на голем пламени с 10—15 каплями раствора 0,02 г β -нафтола в 10 мл концентрированной серной кислоты ($d=1,83$) [164]. Появляется синева-фиолетовая окраска, исчезающая полностью или изменяющаяся в бледножелтую после разбавления водой.

д) Небольшое количество лимонной кислоты нагревают со смесью из 1 части уксусного ангидрида и 2 частей серной кислоты в течение 10 мин. до $90-95^\circ$, подщелачивают после разбавления водой, а затем добавляют нитропруссид натрия; в присутствии лимонной кислоты появляется карминово-красная окраска. В основе пробы лежит реакция образования ацетондикарбоновой кислоты [165].

е) Раствор 3,0 г фосфорномолибдата аммония и 0,3 г ванадата аммония в 100 мл концентрированной серной кислоты окрашивается от прибавления лимонной кислоты в синий цвет, изменяющийся при нагревании в зеленый [166].

ж) Лимонная кислота, так же как и яблочная, дает иодоформную реакцию (см. стр. 257). Однако эти кислоты можно предварительно разделить, переведя их в бариевые соли; цитрат бария выпадает из водного раствора в виде аморфного осадка, малат бария остается в растворе [167].

з) Водный раствор лимонной кислоты обрабатывают раствором перманганата калия (1 : 1000) до тех пор, пока он не примет светложелтой окраски вследствие образования ацетондикарбоновой кислоты, затем прибавляют 1 мл 0,1-процентного раствора резорцина и выпаривают на часовом стекле досуха. Остаток растворяют в 1,0 мл концентрированной серной кислоты, нагревают в течение 5 мин. на водяной бане, разбавляют по охлаждению водой и нейтрализуют охлажденную пробу раствором едкого натра; появляется интенсивная фиолетовая флуоресценция [167].

Если окисление перманганатом вести в присутствии брома (бромной воды или раствора бромида-бромата), то лимонная кислота превращается в пентабромацетон (см. стр. 265). Последний при действии серной кислоты при нагревании переходит в глиоксаль, образуя в качестве промежуточного продукта полуальдегид мезоксалевой кислоты. Глиоксаль дает с фенолами цветные реакции: с резорцином на холоду—розовую окраску, при нагревании—красную, бордовую с зеленоватой флуоресценцией; с салициловой кислотой только при нагревании появляется фиолетово-красная окраска; с кодеином в тех же условиях дает на холоду розовую, а при нагревании фиолетово-синюю окраску [168].

и) в семенах огурцов найден фермент цитрикодегидраза [169], который обладает способностью дегидризовать лимонную кислоту; образующийся водород восстанавливает метиленовую синь до лейкооснования. В случае применения экстракта из семян *Echinocystis lobata* [170] максимальный период обесцвечивания найден при концентрации от 10 до $20 \cdot 10^{-3}$ микромолей лимонной кислоты в 1 мл. Подобное действие оказывают $50—100 \cdot 10^{-3}$ микромолей гексозадифосфорной кислоты и $100—200 \cdot 10^{-3}$ микромолей аденозинтрифосфорной кислоты. Яблочная кислота, этиловый спирт и α -глутаминовая кислота обесцвечивают метиленовую синь лишь в концентрациях, которые выше в 500 раз и больше.

Способ, позволяющий отличить лимонную кислоту от винной. 1 г исследуемой твердой кислоты растирают в ступке с 10 мл концентрированной серной кислоты и затем полученную смесь нагревают в пробирке в течение 1 часа до $50—60^\circ$; в случае лимонной кислоты смесь остается бесцветной, в присутствии винной окрашивается в черный цвет. Этим путем удастся обнаружить даже небольшие примеси винной кислоты в лимонной.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Количество лимонной кислоты лишь в отдельных случаях удастся определить непосредственным ацидиметрическим титрованием или осаждением в виде трудно растворимых солей (например, кальциевой, бариевой, свинцовой или кадмиевой). По большей части лимонную кислоту приходится определять в биологических растворах, содержащих одновременно как органические кислоты, так и другие вещества, способные давать нерастворимые осадки с перечисленными выше катионами. Поэтому обычно приходится рассчитывать только на не прямые методы определения. В первую очередь можно рекомендовать два метода, из которых один основан на превращении лимонной кислоты в ацетон и другой на образовании пентабромацетона.

Ацетоновый метод. В основе этого метода лежит реакция окисления лимонной кислоты в ацетондикарбоновую кислоту, которую далее декарбоксилируют, превращая в ацетон [171, 172].

Хотя и сама ацетондикарбоновая кислота могла бы быть осаждена в виде нерастворимого соединения с сульфатом ртути (II), применяемого для ее

качественного от
ного определения
кислоты будут м
и щавелевая кис
римые соединен
Поэтому зна

ацетондикарбон
с водяным пар
Изучение к
центрацию водо
тона, возникаю
в то же время

Ход оп
кислоту, нали
На каждые 50
в литре 49,0 г
Зеренсену), и
воронку, припа
дистиллят ула
измеренное ко
с перегонной
кипения и, ка
ливать раство
цветиться до
продолжают д
Перегонку пр
окислителя. П
ника не всас
по каплям 10
слоты не пр
слоты соответ
ционную сме
подкисляют
0,1 н. раств
контрольный
нода на обр

1 мл 0,1 н.
таты этого
кислоты не

Описан
только для
соединения
с иодом [1

Пент
зующаяся
ацетон С
Для бром
ную воду
ной кисло

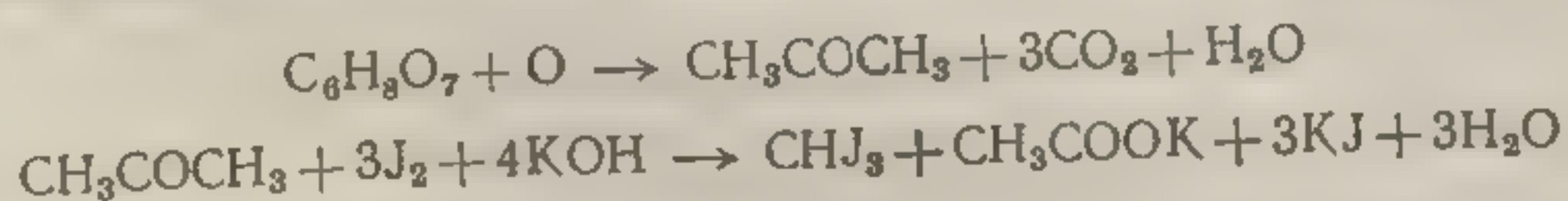
* Шли

качественного открытия, однако использовать это соединение для количественного определения, к сожалению, не удастся. Осаждению ацетондикарбоновой кислоты будут мешать такие соединения, как фосфорная, молочная, янтарная и щавелевая кислоты и сахара, также дающие с сульфатом ртути (II) нерастворимые соединения [173].

Поэтому значительно проще и точнее другой путь, а именно, превращение ацетондикарбоновой кислоты в ацетон, который может быть далее отогнан с водяным паром и определен в дистилляте иодометрически.

Изучение кинетики реакции позволило установить ту оптимальную концентрацию водородных ионов, при которой сведены до минимума потери ацетона, возникающие в результате окисления ацетондикарбоновой кислоты, и в то же время сохраняется большая скорость декарбоксилирования [174].

Ход определения. Испытуемый раствор, содержащий лимонную кислоту, наливают в перегонную колбу и разбавляют водой до 50—100 мл. На каждые 50 мл раствора добавляют 2—3 мл буферной смеси, содержащей в литре 49,0 г фосфорной кислоты (100-процентной) и 68,0 г фосфата калия (по Зеренсену), и бросают в колбу несколько кипяtilьных камней. В капельную воронку, припаянную к колбе, вливают 0,05-процентный раствор перманганата; дистиллят улавливают в охлаждаемый льдом приемник, где находится точно измеренное количество 2,0 н. раствора едкого кали. Холодильник соединен с перегонной колбой посредством шлифа *. Содержимое колбы нагревают до кипения и, как только будет вытеснен весь воздух, начинают осторожно приливать раствор перманганата с такой скоростью, чтобы раствор успевал обесцветиться до падения следующей капли. Приливание раствора перманганата продолжают до тех пор, пока окраска не будет сохраняться в течение 5 мин. Перегонку продолжают еще в течение 10—20 мин., но уже без добавления окислителя. К концу перегонки необходимо следить, чтобы жидкость из приемника не всасывалась в холодильник. К содержимому приемника приливают по каплям 10 мл 0,1 н. раствора иода, если ожидаемое количество лимонной кислоты не превышает 25 мг; в случае больших количеств лимонной кислоты соответственно увеличивается и объем приливаемого раствора иода. Реакционную смесь при частом перемешивании оставляют на 20—30 мин., затем подкисляют ее 8—10 мл 25-процентной серной кислоты и титруют избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата. С теми же количествами реактивов проводят контрольный опыт. Разность между двумя титрованиями соответствует расходу иода на образование иодоформа согласно следующей реакции:



1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 0,003201 г лимонной кислоты. Результаты этого определения вполне удовлетворительны для количеств лимонной кислоты не меньше 5 мг.

Описанный метод определения лимонной кислоты безусловно пригоден только для анализа смесей, в которых отсутствуют вещества, способные дать соединения, летучие с водяным паром и одновременно реагирующие с иодом [171].

Пентабромацетонный метод [175]. Ацетондикарбоновая кислота, образующаяся при окислении лимонной кислоты, дает при бромировании пентабром-ацетон $\text{CHBr}_2\text{COCBr}_3$, выпадающий в виде нерастворимого в воде осадка. Для бромирования ацетондикарбоновой кислоты можно применять как бром-ную воду, так и раствор бромида калия, выделяющий бром при действии сер-ной кислоты и перманганата калия [176]. Достоинство пентабромацетонного

* Шлиф покрывают смазкой только сверху после соединения.

метода по сравнению с предыдущим—в его большей специфичности для лимонной и ацетондикарбоновой кислот; трудно предположить, чтобы в смесях природного происхождения могли наряду с лимонной кислотой присутствовать и другие вещества, способные в условиях определения дать пентабромацетон.

Для анализа применяется раствор лимонной кислоты в таком объеме, который соответствует 50—100 мг чистой кислоты; этот раствор наливают в коническую колбу, закрывающуюся корковой пробкой, разбавляют до 50 мл и обрабатывают 10 мл серной кислоты (1 : 1) и 1 мл 30-процентного раствора бромида калия. Раствор лимонной кислоты охлаждают почти до $+5^\circ$ и приливают при постоянном перемешивании из бюретки насыщенный раствор перманганата калия, до перехода первоначальной желтой или золотисто-желтой окраски в темную красно-коричневую. Реакционную смесь оставляют стоять при охлаждении до тех пор, пока окраска не станет опять желтой, на что требуется 5—10 мин. Затем снова прибавляют раствор перманганата до вторичного появления красно-коричневой окраски ■ опять оставляют стоять при охлаждении до изменения окраски. Так продолжают до тех пор, пока не перестанет исчезать осадок перекиси марганца, оседающий теперь на дно. Осадок растворяют, добавив 1 мл раствора бромида калия. Чтобы пентабромацетон полностью выделился из раствора, смесь оставляют на ночь во льду, а затем осадок его отфильтровывают через фарфоровый или стеклянный мелкопористый фильтр. Так как при фильтровании такого раствора, содержащего большое количество серной кислоты, вес тигля уменьшается на 1—2 мг, то разумнее собирать пентабромацетон в невзвешенный тигель. Осадок промывают 2 раза по 5 мл холодной воды и высушивают в вакуумэксикаторе над серной кислотой при комнатной температуре в течение 1—2 час. Тигель со всем содержимым взвешивают, а затем пентабромацетон растворяют в нескольких миллилитрах спирта и эфира. Пустой тигель высушивают и определяют его истинный вес. Разница между двумя взвешиваниями равняется весу пентабромацетона, который, чтобы найти вес безводной лимонной кислоты, умножают на 0,4243.

Количество пентабромацетона может быть определено и иодометрически [177]. Пентабромацетон смывают из тигля при помощи 25—50 мл спирта, подкисляют этот раствор 4—5 мл уксусной кислоты, нагревают на водяной бане при температуре около 100° , но не доводя до кипения, и приливают 5 мл 20-процентного спиртового раствора иодида натрия (иодид натрия растворяется в этиловом спирте лучше, чем иодид калия). Тотчас же появляется коричневая окраска вследствие выделения иода. Смесь оставляют на водяной бане в течение 3—5 мин., охлаждают в течение 15 мин., добавляют 10—12-кратное количество воды и титруют иод 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

Одной молекуле лимонной кислоты соответствуют 6 эквивалентов иода, а 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата—0,003201 г лимонной кислоты.

Оба метода (весовой и иодометрический) пригодны для определения лимонной кислоты в вине, фруктовых соках, молоке и сыре.

Об алкалиметрическом способе определения лимонной кислоты через пентабромацетон см. [178].

Чистый пентабромацетон представляет собой игольчатые кристаллы с шелковистым блеском без особого запаха и вкуса, т. пл. 73° . Пентабромацетон летуч с водяным паром, устойчив по отношению к кислотам, легко расщепляется щелочами, образуя бромформ. Незначительные количества пентабромацетона, растворенные в 1 мл раствора едкого кали, дают после добавления крупинки флороглюцина или резорцина в первом случае интенсивную желтую, во втором—красивую вишнево-красную окраску [179].

Разработана схема анализа для определения винной, яблочной, лимонной и янтарной кислот при совместном присутствии [180]. Следует указать еще метод определения лимонной кислоты в присутствии некоторых других кислот: винной, янтарной, щавелевой, уксусной, бензойной, фосфорной и серной [181].

Аминокислоты
сильной групп
нения являю
В водных ра
и собственно
и—NH₂; кар
группа связа
аминокислот
ионы следук

Многие амин
ные звенья
лиза. Так к
нием фермен
организмов.

Описан
ским α-ами
дится в отк

а) Хлор
явление кра
нескольких
аминокислот
появляется

б) К 1
гидрина (0,
мости от пр
но в больш
те аминокис
и свободна
слота и ди
быть нейтр
тирозина

Нафта
содой, обр
нонсульфо
красная о

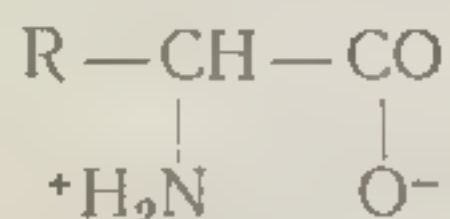
в) Рас
окраску, п

г) К С
кислоты и
и кипятят
следы кот
смесь до к
серной ки
аминокис

При
кислоты,
раствора

АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислотами называются соединения, в которых наряду с карбоксильной группой—COOH содержится аминная группа—NH₂; эти соединения являются амфолитами, т. е. одновременно и основаниями и кислотами. В водных растворах они имеют или нейтральную, или слабокислую реакцию и собственно являются внутренними солями, образованными группами—COOH и—NH₂; карбоксильная группа бывает свободна лишь тогда, когда аминогруппа связана минеральной кислотой, например соляной. В водных растворах аминокислоты образуют вследствие своего амфотерного характера двухзначные ионы следующего строения:



Многие аминокислоты и особенно α-аминокислоты представляют собой основные звенья белковой молекулы и могут быть получены из белков путем гидролиза. Так как в организмах имеет место постоянный гидролиз под влиянием ферментов, то подобные аминокислоты встречаются во многих соках организмов.

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

Описанные ниже реакции свойственны преимущественно алифатическим α-аминокислотам или тем кислотам, у которых аминогруппа находится в открытой цепи.

а) Хлорид железа (III) вызывает в водных растворах аминокислот появление красной окраски, исчезающей после подкисления. При добавлении нескольких капель раствора сульфата или хлорида меди (II) водные растворы аминокислот окрашиваются в интенсивный синий цвет. Такая же окраска появляется при кипячении водного или щелочного раствора аминокислот с окисью меди.

б) К 1 мл испытуемой жидкости приливают 1—2 капли раствора нингидрина (0,1 г нингидрина в 300 мл воды) и нагревают до кипения; в зависимости от природы кислоты появляется иногда красноватая, пурпурно-красная, но в большинстве случаев синяя окраска [182, 183]. Эту реакцию дают только те аминокислоты, в которых помимо свободной карбоксильной группы имеется и свободная аминогруппа; пролин, оксипролин, пирролидинкарбоновая кислота и дикетопиперазин этой реакции не дают. Испытуемый раствор должен быть нейтральным. Чувствительность реакции для гликоколя 1 : 10000 и для тирозина 1 : 5000.

Нафтохиноновая реакция Фолина. Раствор аминокислоты, подщелоченный содой, обрабатывают по каплям 10-процентным водным раствором нафтохинонсульфофосфорного натрия; в присутствии аминокислот появляется коричнево-красная окраска.

в) Растворы аминокислот дают с *п*-крезолом и тирозиназой красную окраску, переходящую в синюю с явлениями красного дихроизма [184].

г) К 0,2 мл раствора аминокислоты (см. ниже) приливают 1 мл уксусной кислоты и 0,5 мл 5-процентного раствора нитрита натрия, хорошо перемешивают и кипятят до тех пор, пока не перестанут выделяться окислы азота, последние следы которых удаляют, добавив сульфат гидразина. Затем еще раз нагревают смесь до кипения и прибавляют к горячему раствору при перемешивании 2 мл серной кислоты [185]. Дальнейший ход испытания зависит от вида исследуемой аминокислоты.

При испытании на присутствие гликоколя добавляют еще 2 мл серной кислоты, а затем к горячему раствору приливают несколько капель спиртового раствора гваякола; в присутствии гликоколя появляется красно-фиолетовая

окраска. При испытании на присутствие аланина реакционную смесь делят на три части. К первой прибавляют каплю 0,2-процентного спиртового раствора гваякола, причем появляется гранатово-красная окраска, ко второй—такой же раствор кодеина, причем появляется лимонно-желтая окраска, и к третьей—раствор *п*-крезола, появляется оранжево-желтая окраска.

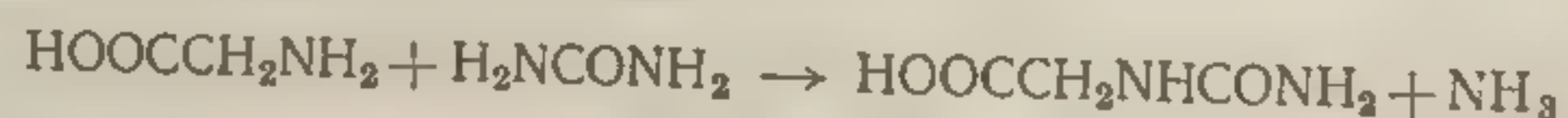
д) Аминокислоты, подобно пептидам, дают с солями щелочных и щелочноземельных металлов характерные продукты присоединения, причем образование этих продуктов сопровождается повышением или понижением растворимости аминокислот [186]. Понижение растворимости бывает настолько значительным, что позволяет сделать вывод о возможности высаливания из растворов некоторых аминокислот, подобно белкам (см. стр. 356).

Большая разница в отношении понижения растворимости при образовании продуктов присоединения с солями у отдельных аминокислот благоприятствует их разделению. Для высаливания могут быть применены хлориды, бромиды и сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов, а также аммония; затем хлорид и сульфат алюминия, ацетаты калия и натрия и оксалат калия.

Совершенно не высаливаются из растворов гликоколь, тирозин и аспарагиновая кислота. Аланин осаждается только сульфатом аммония (и всего на 19%) из насыщенных водных растворов; сульфат аммония хорошо осаждает *l*- и *d*-лейцин и *l*-, *d*-фенилаланин.

е) *Осаждение при помощи ацетата ртути* [187]. Раствор аминокислоты подщелачивают 10-процентным раствором соды и обрабатывают 25-процентным раствором ацетата ртути (II), добавляя поочередно раствор соды и раствор ацетата ртути до тех пор, пока будет выпадать осадок и пока не появится желтовато-красная устойчивая окраска. Реакционная смесь не должна иметь кислой реакции; ее разбавляют 5—8-кратным объемом 98-процентного спирта, отфильтровывают осадок, промывают его 80-процентным спиртом, смывают обратно с фильтра и разлагают, пропуская сернистый водород. Раствор фильтруют для отделения осадка сульфида ртути и выпаривают. Аминокислоты выпадают в кристаллическом виде. Выход у большинства аминокислот составляет 95% и больше. Ртутное соединение гликоколя мало устойчиво, валин и пролин хотя и осаждаются, но не полностью.

ж) Аминокислоты реагируют с мочевиной в присутствии гидрата окиси бария, образуя уреидокислоты; эта реакция не совсем удачно называется реакцией получения ураминовых кислот [188]:



Эти уреидокислоты осаждаются при действии нитрата ртути (II). 1—5 мг вещества, исследуемого на присутствие аминокислоты, кипятят в маленькой колбочке с мочевиной и 1—2 мл насыщенной на холоду баритовой воды в течение 0,5 часа с обратным холодильником. По охлаждении смесь разбавляют водой и осаждают барий, пропуская углекислоту. Фильтрат выпаривают в чашке, остаток извлекают несколькими каплями воды и вливают по каплям этот водный раствор в смесь равных объемов спирта и эфира, взятую в количестве 50—80 мл. Осадок промывают для удаления мочевины смесью спирта и эфира, растворяют в небольшом количестве воды и после фильтрования обрабатывают разбавленным раствором нитрата ртути (II). После добавления 1—2 капель раствора щелочи выпадает белый хлопьевидный осадок, растворимый в избытке щелочи.

з) Аминокислоты конденсируются с α -нафтилизоцианатом (см. табл. 25), образуя хорошо кристаллизующиеся нафтилгидантоиновые кислоты [189]. К 1 молю аминокислоты, растворенной в необходимом количестве воды, прибавляют 1 моль едкого кали в виде 1,0 н. раствора и 1,25 моля α -нафтилизоцианата. Длительно перемешивают смесь встряхиванием и оставляют ее стоять

в течение 0,5—1 часа. Избыток α -нафтилизотиоцианата превращается в нерастворимую динафтилмочевину, которую отделяют фильтрованием. Из фильтрата при подкислении выпадают с количественным выходом нафтилгидантоиновые кислоты; их отсасывают после некоторого стояния и перекристаллизовывают из разбавленного спирта.

Таблица 25

Продукты конденсации аминокислот с α -нафтилизотиоцианатом

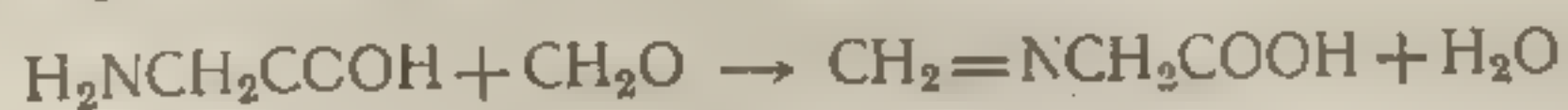
Аминокислота	Кристаллическая форма	Т. пл., °C
Гликоколь	Тонкие бесцветные иглы	190,5—191,5
Аланин	Мелкие иголки	198
<i>d, l</i> - α -Амино-масляная кислота	Остроконечные кристаллы	194—195
Лейцин	То же	163,5
<i>l</i> -Тирозин	Тонкие иглы	205—206
Глутаминовая кислота	Спутанные иглы	236—237
Глицилглицин	Тонкие иголки	217

Многие аминокислоты дают ■ безводных растворителях продукты конденсации с фенилизотиоцианатом—фенилгидантоиновые кислоты.

Для характеристики и выделения аминокислот особенно пригодны их ацилпроизводные, главным образом бензоил- и нафталинсульфопроизводные. Их получают точно таким же путем, как ■ ацилированные производные аминов, т. е. действуя на аминокислоту хлористым бензоилом или β -нафталинсульфохлоридом в щелочной среде (реакция Шоттена—Баумана).

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Метод нейтрализации. Прямое титрование аминокислот в водных растворах вследствие их амфотерного характера представляет известные трудности. Зеренсен предложил прибавлять перед титрованием к водному раствору аминокислоты формальдегид [190]. Последний связывает аминогруппу и таким образом исключает ее влияние, в результате чего становится возможным непосредственное титрование карбоксильной группы.



Этот метод, так называемое формольное титрование, пригоден для определения аминокислот, гидроксамовых кислот и аминокислот карбоновых кислот, точные результаты дает также цистин. Хотя неоднократно указывалось на некоторые недостатки этого метода, однако их обычно удавалось устранять, вводя некоторые изменения методического характера.

Формольное титрование [191]. Р а с т в о р ы. 1) 0,2 н. растворы едкого натра и барита; 2) 0,2 н. соляная кислота; 3) раствор 0,5 г фенолфталеина в 100 мл 5-процентного спирта; 4) 30—40-процентный раствор формальдегида, нейтрализованный до слабозеленой окраски по фенолфталеину; 5) раствор для сравнения: 50 мл прокипяченной воды смешивают с 20 мл раствора формальдегида (раствор 4), 5 мл 0,2 н. раствора едкого натра и с 1—2 мл раствора фенолфталеина (раствор 3) ■ титруют 0,2 н. раствором соляной кислоты до остаточной слабозеленой окраски, затем к раствору добавляют 3 капли раствора едкого натра (раствор 1) до резкой розовой окраски.

Ход определения. 50 мл пробы смешивают в мерной колбе емкостью 100 мл с 1 мл раствора фенолфталеина, 10 мл 20-процентного раствора хлорида бария и приливают насыщенную баритовую воду до появления розовой окраски, затем—избыточные 5 мл баритовой воды. Разбавляют до 100 мл и через 15 мин. фильтруют через сухой фильтр.

50 мл фильтрата точно нейтрализуют, пользуясь капельной пробой на лакмусовую бумажку, приливают к ним 20 мл раствора формальдегида (4) и титруют 0,2 н. раствором щелочи до окраски, одинаковой с окраской свидетеля. Затем приливают еще несколько миллилитров раствора едкого натра и титруют их обратно 0,2 н. соляной кислотой до несколько более слабой окраски, чем у раствора для сравнения, а затем снова раствором щелочи доводят окраску раствора до цвета раствора для сравнения. Количество аминного азота в миллиграммах равняется разности между количеством израсходованного раствора щелочи в миллилитрах и количеством израсходованного раствора соляной кислоты в миллилитрах, умноженному на 2,8. Аммиак мешает определению аминокислот, и его приходится предварительно удалять. Дальнейшие данные о формольном титровании см. [192].

Было обнаружено, что в присутствии глюкозы и мальтозы формольное титрование дает лишь 80% от всего количества присутствующих аминокислот, поэтому рекомендуется титровать остаток аминокислот до 100% после вторичного добавления формальдегида [193].

О титровании цистина, гиппуровой кислоты и триптофана см. [194].

Непосредственное титрование аминокислот удается осуществить в спиртовых растворах, применяя 1,0 н. раствор едкого кали и добавляя в качестве индикатора 1-процентный раствор фенолфталеина в количестве не меньше 1 мл на каждые 100 мл титруемого раствора [195]. В этих условиях аминокислоты титруются с такой же точностью, как, например, стеариновая кислота.

Разработан также и микрометод прямого титрования аминокислот в спиртовых растворах [196], позволяющий определить, например, гликоколь в количествах около 0,3 мг с такой же относительной точностью, как и при макроопределении (1%).

Определение аминного азота аминокислот по ван Сляйку [197]. Аминогруппа, присутствующая в аминокислотах, проявляет такое же отношение к действию азотистой кислоты, как и обычная аминогруппа первичных аминов, т. е. замещается на гидроксильную группу с одновременным выделением азота. Поэтому для определения азота аминогруппы в аминокислотах может быть использован тот же метод ван Сляйка, который применяется при анализе первичных алифатических аминов, изложенный на стр. 145. Никаких существенных изменений в методику вносить не требуется. 1 мл выделяющегося азота соответствует 0,585 мг азота аминогруппы.

Такие аминокислоты, как лейцин, валин, аланин, глицин, тирозин, фенилаланин, глутаминовая кислота, аспарагиновая кислота и серин, а также диаминокислота—лизин, отщепляют весь присутствующий в их молекуле азот в виде газообразного азота. В то же время аргинин отщепляет в виде газообразного азота только четверть, гистидин только треть и триптофан половину всего имеющегося в молекуле кислоты азота. Это объясняется тем, что гистидин и триптофан имеют лишь по одной аминной группе, а аргинин хотя и содержит всего четыре атома азота, но три из них входят в состав гуанидиновой группы. Как и можно было ожидать, совершенно не реагируют пролин, оксипролин и ангидрид глицина. У аспарагина отщепляется лишь один азот аминной группы.

Аминокислоты в смесях удается определить в виде окрашенных соединений, получаемых при действии на щелочные соли кислот *p*-(бензолазо)-фенилизотианата. Эти соединения могут быть отделены друг от друга в нескольких системах несмешивающихся растворителей и таким путем определены довольно точно [198].

Гликоколь
лочки (при
т. пл. 232—2
нерастворим в
темносиние
хлористоводорода
водородная с

О реакции
а) При на
окрасный цв
окраску, исч
аммиака.

б) Смесь
гося вспенива
ричевый; пр
водорода и

в) Раств
вольнo быст

Эта реак
ственна и д
особенно от
в растворах,
и 0,4% глут

Такую
и у аминокис
зается при
г) 10 мл
лями раство
левого альде
соляной ки
в более раз
окраска.

Из все

однако ее

На реа

определени

превышающ

г

Гиппу

трудно ра

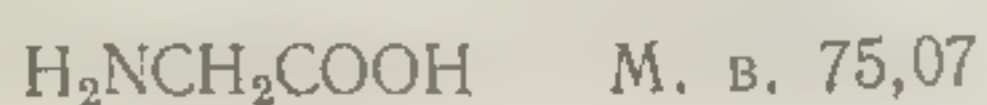
хорошо ра

ловом спи

не и серо

зывается из

АЛИФАТИЧЕСКИЕ АМИНОКИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

АМИНОУКСУСНАЯ КИСЛОТА, ГЛИКОКОЛЬ $C_2H_5O_2N$ 

Гликоколь представляет собой ромбические столбики или острые иголки (при осаждении спиртом из водного раствора) со сладким вкусом, т. пл. $232-236^\circ$ (с разложением); гликоколь хорошо растворяется в воде, нерастворим в абсолютном спирте. Медная соль гликоколя $(C_2H_4O_2N)_2 \cdot Cu \cdot H_2O$, темносиние иглы; серебряная соль гликоколя $C_2H_4O_2NAg$, кристаллы; хлористоводородный гликоколь $C_2H_5O_2N \cdot HCl$, длинные призмы; хлористоводородная соль этилового эфира гликоколя, т. пл. 144° .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

О реакции с нингидрином см. на стр. 267.

а) При нагревании гликоколя с едким кали раствор окрашивается в светлокрасный цвет. Гликоколь дает с хлоридом железа (III) интенсивную красную окраску, исчезающую от добавления кислот и возвращающуюся при действии аммиака.

б) Смесь 0,1 г бензамида с 0,05 г гликоколя при нагревании до начинающегося вспенивания окрашивается в красный цвет, постепенно переходящий в коричневатый; при этом ощущается сначала запах аммиака, а затем цианистого водорода и бензонитрила [199].

в) Раствор гликоколя с одной каплей фенола и гипохлоритом натрия довольно быстро дает красивую синюю окраску.

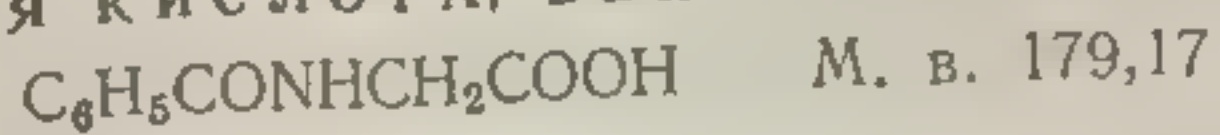
Эта реакция, однако, не является специфичной для гликоколя [200], а свойственна и другим моноаминокислотам, но как раз для гликоколя она бывает особенно отчетлива и постоянна. Появление окраски удается обнаружить в растворах, содержащих 0,002% гликоколя, 0,25% аланина, 0,25% лейцина и 0,4% глутаминовой кислоты.

Такую же синюю окраску дает аммиак и аммонийные соли; возможно, что и у аминокислот причиной появления окраски является аммиак, который образуется при действии гипохлорита натрия.

г) 10 мл 1-процентного водного раствора гликоколя перемешивают с 20 каплями раствора едкого натра и 10 каплями насыщенного водного раствора о-фталевового альдегида [201]. Через 10 сек. приливают 20 капель концентрированной соляной кислоты. Появляется фиолетовый с переходами до серого осадок, в более разбавленных растворах появляется синяя, фиолетовая или красная окраска.

Из всех моноаминокислот эта реакция свойственна только гликоколю, однако ее дают многие диаминокислоты.

На реакции с о-фталевым альдегидом основан и колориметрический метод определения гликоколя, дающий возможность определять количества, не превышающие 0,05 мг [202].

ГИППУРОВАЯ КИСЛОТА, БЕНЗОИЛГЛИКОКОЛЬ $C_9H_9O_3N$ 

Гиппуровая кислота кристаллизуется в виде длинных столбиков, т. пл. $187,5^\circ$; трудно растворима в холодной воде, холодном спирте, эфире и хлороформе, хорошо растворяется в горячей воде и горячем спирте, довольно плохо — в амилловом спирте, растворима в уксусном эфире, нерастворима в бензоле, лигроиловом спирте, растворима в сероуглероде. Этиловый эфир гиппуровой кислоты $C_{11}H_{13}O_3N$ кристаллизуется из кипящей воды в виде длинных игл, т. пл. $60,5^\circ$.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

При кипячении с концентрированной соляной кислотой гиппуровая кислота расщепляется на гликоколь и бензойную кислоту. Последнюю можно извлечь эфиром и после выпаривания эфира идентифицировать по температуре плавления.

а) Несколько миллилитров раствора, содержащего гиппуровую кислоту, например мочи, обрабатывают точным количеством гипобромита натрия, необходимым для разложения мочевины; после этого смесь должна сохранить желтую окраску. Смесь нагревают до кипения; при этом в зависимости от содержания гиппуровой кислоты появляется либо слабая розовая окраска, либо только муть оранжево-красного или оранжево-коричневого цвета, или, наконец, выпадает окрашенный в оранжевый или коричневый цвет осадок. Примеси, нормально присутствующие в моче, окраски не дают; эту же цветную реакцию дают фенолы и их производные [203].

б) Гиппуровая кислота дает с хлоридом железа (III) осадок бледножелтого цвета, нерастворимый в воде, но легко растворимый в спирте.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Объемное определение. Метод нейтрализации. Так как в гиппуровой кислоте аминогруппа защищена бензоильной группой, то эта кислота поддается непосредственному титрованию растворами щелочи. Однако при анализе более или менее окрашенных растворов полезно предварительно обработать гиппуровую кислоту формальдегидом, так как метилгиппуровая кислота является более сильной кислотой, чем сама гиппуровая и дает более резкий конец титрования [194].

Окисление гиппуровой кислоты в бензойную. Ряд методов количественного определения гиппуровой кислоты основан на измерении количества бензойной кислоты, выделяющейся после разрушения гликоколевого компонента гиппуровой кислоты. Гиппуровую кислоту при анализе мочи разлагают окислением, причем окисляются и все остальные составные части мочи [204].

Ход определения. 100 мл мочи кипятят с обратным холодильником в колбе Кьельдаля емкостью 1 л в течение 2,5 часа на голом огне с 10 г едкого натра. Затем добавляют постепенно перманганат калия в количестве 10 г или до тех пор, пока раствор не останется окрашенным. По охлаждении вносят несколько кусочков льда, 15,0 г бисульфита натрия и вливают через холодильник постепенно 50-процентную серную кислоту. После растворения всей перекиси марганца дают стоять реакционной смеси в течение часа и извлекают совершенно бесцветный раствор эфиром, причем и холодильник и колбу также обмывают эфиром. Эфир выпаривают, остаток бензойной кислоты растворяют в безводном хлороформе и после отгонки хлороформа последнюю взвешивают.

α -АМИНОПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА, d -АЛАНИН $C_3H_7O_2N$
 $CH_3CH(NH_2)COOH$ М. в. 89,09

Аланин кристаллизуется в виде крупных многогранных ромбических кристаллов, т. пл. 297° (с разложением), обладает сладким вкусом. d -Аланин осаждается фосфорновольфрамовой кислотой.

Медная соль аланина $(C_3H_7O_2N)_2Cu$, темносиние листочки; хлористоводородный d -аланин $C_3H_7O_2N \cdot HCl$, призмы, т. пл. 204° , очень хорошо растворим в воде, трудно—в спирте и концентрированной соляной кислоте. О реакции с хлоридом железа (III), нингидрином и реакции Шелле см. на стр. 267.

α, δ -ДИАМИНО- n -ВАЛЕРИАНОВАЯ КИСЛОТА, d -ОРНИТИН $C_6H_{12}O_4N_2$
 $NH_2CH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ М. в. 132,16

d -Орнитин представляет собой сиропообразную жидкость с характерным запахом, напоминающим сперму, расплывается в воде, хорошо растворим

в спирте, пло-
реакцию. d -С
Драгендорфа
ртути (II); d
Хлорист
 $C_5H_{12}O_2N_2 \cdot 2$
пикрат, т.
 α -АМИНО- δ -

d -Аргин
таблички, т.
плохо—в сп
Хлорист

лы в виде
вой кислот
 $3C_6H_{14}O_2N_4$
Для док

чение его аз
Азотной

воды или из
весьма гир

Двойна
кие темноси
95,5 части в

Откры
ного в ледя

2 капли 1-п
10-процент

бромита (с
твора едко

окраску, с
40-процент

ружить арг
лении арг

О кол
полученны

α -А
 d -Вал

солютного
привкусом

(исправле
ном спир

Хлор
в воде и
творима

α ,
 d -Ли

кристалл
18 к. Ва

в спирте, плохо—в эфире. Водные растворы *d*-орнитина имеют сильно щелочную реакцию. *d*-Орнитин осаждается фосфорновольфрамовой кислотой, реактивом Драгендорфа (стр. 395), хлоридом золота, хлоридом ртути (II) и нитратом ртути (II); *d*-орнитин не дает осадков с реактивом Несслера и танином.

Хлористоводородный *d*-орнитин $C_5H_{12}O_2N_2 \cdot HCl$, листочки; $C_5H_{12}O_2N_2 \cdot 2HCl$, сростки кристаллов, трудно растворим в этиловом спирте; пикрат, т. пл. 203° .

α -АМИНО- β -ГУАНИДИНО- γ -ВАЛЕРИАНОВАЯ КИСЛОТА, *d*-АРГИНИН $C_6H_{14}O_2N_4$
 $NH_2C(=NH)NH(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$ М. в. 174,20

d-Аргинин представляет собой тонкие призмы или собранные в розетки таблички, т. пл. $207-207,5^\circ$ (с разложением), хорошо растворим в воде, очень плохо—в спирте.

Хлористоводородный аргинин $C_6H_{14}O_2N_4 \cdot HCl$, моноклинные кристаллы в виде табличек, легко растворим в воде, дает с фосфорновольфрамовой кислотой соединение, кристаллизующееся в виде маленьких призм $3C_6H_{14}O_2N_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 24WO_3 \cdot 10H_2O$.

Для доказательства присутствия *d*-аргинина может быть использовано получение его азотнокислой соли или двойной соли с нитратом меди (II).

Азотнокислый аргинин $C_6H_{14}O_2N_4 \cdot HNO_3 \cdot 0,5H_2O$, кристаллизуется из воды или из смеси воды, спирта и эфира в виде очень тонких игл, т. пл. 126° , весьма гигроскопичен, трудно растворим в абсолютном спирте.

Двойная соль с нитратом меди (II) $2C_6H_{14}O_2N_4 \cdot Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, очень мелкие темносиние моноклинные иголки (из воды), 1 часть растворяется при 13° в 95,5 части воды; т. пл. водной соли 113° , безводной— $232-234^\circ$ (с разложением).

Открытие аргинина. К 3 мл разбавленного раствора аргинина, охлажденного в ледяной воде, добавляют 1 мл 5-процентного раствора едкого натра и 2 капли 1-процентного спиртового раствора α -нафтола. Затем приливают каплю 10-процентного раствора гипохлорита натрия или 10 капель раствора гипобромита (свежеприготовленный раствор 2 г брома в 100 мл 5-процентного раствора едкого натра); смесь окрашивается в интенсивный красный цвет. Эту окраску, саму по себе неустойчивую, можно стабилизировать, добавив 1 мл 40-процентного раствора мочевины. При помощи этой реакции удается обнаружить аргинин при разбавлении 1 : 1 000 000. О колориметрическом определении аргинина см. [205].

О колориметрическом определении аргинина и тирозина в гидролизатах, полученных из растительного материала, см. [206].

α -АМИНОИЗОВАЛЕРИАНОВАЯ КИСЛОТА, *d*-ВАЛИН $C_5H_{11}O_2N$
 $(CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ М. в. 117,15

d-Валин кристаллизуется из горячей воды или большого количества абсолютного спирта в виде листочков; обладает сладким вкусом с горьковатым привкусом; *d*-валин сублимируется; т. пл. 315° в запаянном капилляре (исправленная); довольно хорошо растворяется в воде, труднее—в абсолютном спирте.

Хлористоводородный валин $C_5H_{11}O_2N \cdot HCl$, призмы, легко растворим в воде и спирте; медная соль валина $(C_5H_{10}O_2N)_2Cu$, синие кристаллы; растворима в воде, плохо растворяется в метиловом спирте.

α , ϵ -ДИАМИНО- γ -КАПРОНОВАЯ КИСЛОТА, *d*-ЛИЗИН $C_6H_{14}O_2N_2$
 $NH_2CH_2(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$ М. в. 146,19

d-Лизин не кристаллизуется. Хлористоводородный лизин $C_6H_{14}O_2N_2 \cdot 2HCl$; кристаллы из воды, содержащей соляную кислоту, т. пл. 193° ; хлоро-

платинат лизина $C_6H_{14}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 \cdot C_2H_6O$, кристаллизуется из смеси равных количеств воды и спирта в виде желтовато-красных призм.

α -АМИНОИЗОКАПРОНОВАЯ КИСЛОТА. *l*-ЛЕЙЦИН $C_6H_{13}O_2N$
 $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$ М. в. 131,17

l-Лейцин кристаллизуется из разбавленного спирта в виде листочков, которые почти не смачиваются водой, т. пл. в запаянном капилляре $293-295^\circ$ (исправленная) с разложением; *l*-лейцин с трудом растворяется в воде, осаждается фосфорновольфрамовой кислотой. При нагревании раствора лейцина с гидратом окиси меди образуется медная соль лейцина, выпадающая после охлаждения в виде светлосиних чешуйчатых кристаллов. Остаток после выпаривания лейцина с азотной кислотой на платиновой пластинке окрашен в желтый цвет; при осторожном выпаривании удается получить масляную каплю, не смачивающую платиновую пластинку.

Азотнокислый лейцин $C_6H_{13}O_2N \cdot HNO_3$, иглы; медная соль лейцина $(C_6H_{12}O_2N)_2Cu$, тусклые синие пластинки, трудно растворимые в воде; хлороплатинат $2C_6H_{13}O_2N \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, желтый кристаллический осадок.

α -АМИНО- β -МЕТИЛ- κ -ВАЛЕРИАНОВАЯ КИСЛОТА. α -ИЗОЛЕЙЦИН $C_6H_{13}O_2N$
 $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$ М. в. 131,17

Изолейцин кристаллизуется из 80-процентного спирта в виде пластинок или палочек, имеет слегка горьковатый вкус, т. пл. 280° (в запаянном капилляре); расплавленный изолейцин сублимируется при температуре $280-290^\circ$. Изолейцин в воде растворяется довольно плохо, почти не смачивается водой, легко растворим в горячей уксусной кислоте и горячем глицерине, а также растворим в горячем спирте. Хлористоводородный изолейцин $C_6H_{13}O_2N \cdot HCl$, иглы, очень хорошо растворяется в воде и спирте. Медная соль изолейцина $(C_6H_{12}O_2N)_2Cu$, синие кристаллы из 90-процентного спирта, трудно растворима в этиловом спирте, легче—в метиловом и бензиловом спиртах, умеренно растворяется в воде.

АМИНОЯНТАРНАЯ КИСЛОТА. *l*-АСПАРАГИНОВАЯ КИСЛОТА $C_4H_7O_4N$
 $HOOCCH(NH_2)CH_2COOH$ М. в. 133,10

Аспарагиновая кислота кристаллизуется в виде листочков или столбиков; т. пл. 226° , трудно растворима в холодной воде, легче—в горячей, легко дает пересыщенные растворы; растворяется в солевых растворах значительно легче, чем в воде; нерастворима в абсолютном спирте.

Хлористоводородная соль аспарагиновой кислоты $C_4H_7O_4N \cdot HCl$, расплывающиеся кристаллы, растворимые в ацетоне.

Натриевая соль аспарагиновой кислоты (кислая) $C_4H_6O_4Na \cdot H_2O$, игольчатые призмы, очень хорошо растворяется в воде. Медная соль аспарагиновой кислоты $C_4H_5O_4NCu \cdot 5H_2O$, бледносиние кристаллы, трудно растворима в воде. Фосфорновольфрамовая соль аспарагиновой кислоты—срезанные по углам октаэдр.

Описание количественного разделения аспарагиновой и глутаминовой кислот методом хроматографии см. [207].

АМИД АМИНОЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ, *l*-АСПАРАГИН $C_4H_8O_3N_2$
 $HOCONH(CH_2)CONH_2$ М. в. 132,12

Аспарагин кристаллизуется с 1 молекулой воды, которая удаляется при 100° , почти не имеет вкуса, т. пл. $226-227^\circ$ или $234-235^\circ$ (в зависимости от хода нагревания); *l*-аспарагин трудно растворим в холодной воде и хорошо—в горячей.

Медная
оксалат а
фосфорново
кристаллы
 $C_4H_5O_3N_2 \cdot 2$

а) *l*-Ас
в присутств
б) Вод
при нагрев
ждении вы

d-Глут
имеет слаб
плохо раст
стоводород
шим трудом
миновой к
нераствори
чатые крис
дом раство

АМИД

d-Глут
с нитратом
 $(C_4H_5O_3N_2)$
Цинко
вольно тру

l-Цист
растворим
окисляется
хлорида ж
быстро исч
l-цистеин
хорошо ра
 $2C_3H_7O_2NS$
воды и спи

Соединени

а) Ра
(III) и ка

Медная соль $(C_4H_7O_3N_2)_2Cu$, синий, почти нерастворимый в воде осадок; оксалат аспарагина $C_4H_8O_3N_2 \cdot C_2H_2O_4 \cdot 3H_2O$, кристаллическое вещество; фосфорновольфрамовая соль аспарагина $5C_4H_8O_3N_2 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 22WO_3 \cdot 10H_2O$, кристаллы из воды; молекулярное соединение аспарагина с нитратом серебра $C_4H_8O_3N_2 \cdot 2AgNO_3$, кристаллическое вещество.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) *l*-Аспарагин дает при действии небольшого количества сульфата меди в присутствии щелочи синюю окраску с фиолетовым оттенком [208].

б) Водный раствор аспарагина, осажденный нитратом ртути (II), растворяет при нагревании окись меди и дает темносиний раствор, из которого при охлаждении выделяется медная соль аспарагина [209].

**α -АМИНОГЛУТАРОВАЯ КИСЛОТА,
d-ГЛУТАМИНОВАЯ КИСЛОТА $C_5H_9O_4N$
 $HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ М. в. 147,13**

d-Глутаминовая кислота кристаллизуется в виде ромбических кристаллов, имеет слабый кислый вкус с неприятным привкусом; т. пл. 224° (с разложением); плохо растворяется в воде, почти нерастворима в абсолютном спирте. Хлористоводородная соль *d*-глутаминовой кислоты $C_5H_9O_4N \cdot HCl$, таблочки, с большим трудом растворяющиеся в холодной соляной кислоте; медная соль глутаминовой кислоты $C_5H_7O_4NCu \cdot 2H_2O$, кристаллический порошок синего цвета, нерастворимый в кипящей воде. Цинковая соль— $C_5H_7O_4NZn \cdot 2H_2O$, игольчатые кристаллы, теряет при 150° кристаллизационную воду, с большим трудом растворяется в воде.

**АМИД α -АМИНОГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ, *d*-ГЛУТАМИН $C_5H_{10}O_3N_2$
 $NH_2CO(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$ М. в. 146,15**

d-Глутамин кристаллизуется из воды в виде игл, плохо растворим в воде; с нитратом ртути (II) дает хлопьевидный осадок. Медная соль глутамина $(C_5H_9O_3N_2)_2Cu$, трудно растворимое кристаллическое вещество.

Цинковая соль глутамина $(C_5H_9O_3N_2)_2Zn$, призматические кристаллы, довольно трудно растворима в воде.

**β -МЕРКАПТО- α -АМИНОПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА,
l-ЦИСТЕИН $C_3H_7O_2NS$
 $HSCH_2CH(NH_2)COOH$ М. в. 121,15**

l-Цистеин представляет собой кристаллический порошок, довольно хорошо растворимый в воде, аммиаке и уксусной кислоте; в водных растворах цистеин окисляется в цистин. Нейтральные водные растворы *l*-цистеина при действии хлорида железа (III) окрашиваются в индигово-синий цвет. Однако эта окраска быстро исчезает вследствие окисления цистеина в цистин. Хлористоводородный *l*-цистеин $C_3H_7O_2NS \cdot HCl$, кристаллы, т. пл. $175-178^\circ$ (с разложением), очень хорошо растворяется в воде и спирте. Соединение цистеина с хлоридом ртути (II) $2C_3H_7O_2NS \cdot 3HgCl_2$, кристаллический осадок, разлагающийся при действии воды и спирта.

Соединение с кобальтом $CO \left[\begin{array}{c} S-CH_2 \\ | \\ H_2N-CH-COOH \end{array} \right]_3$ легко растворяется в воде.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Раствор хлористоводородного цистеина дает с каплей хлорида железа (III) и каплей аммиака красно-фиолетовую окраску.

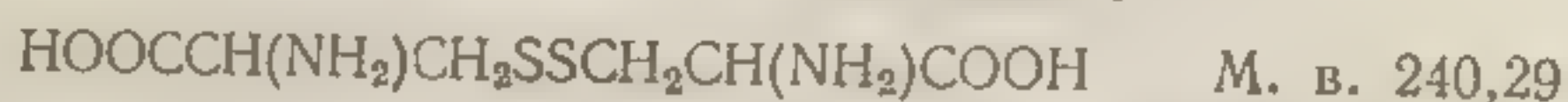
б) Цистеин восстанавливает фосфорновольфрамную кислоту, причем появляется синяя окраска. Цистин этой реакции не дает [210].

в) 1 мл 0,1-процентного раствора цистеина обрабатывают 0,5 мл раствора 0,2 г хлористоводородного диметил-*п*-фенилендиамина в 100 мл воды и каплей 5-процентного раствора хлорида железа (III). При нагревании появляется устойчивая глубокая синяя окраска [211]. Растворимые в воде сульфиды, цистин, тиогликолевая кислота, тиомолочная кислота и глутатион этой реакции не дают.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для количественного определения цистеина рекомендуется окисление его иодом ■ цистин. Найдено, что расход иода на молекулу цистеина в большой мере зависит от температуры, величины рН и концентраций как самого цистеина, так и иода и иодида калия [212]. Такая же зависимость существует и при окислении цистеина бромом или бромид-броматом [213] (см. стр. 277).

l-ЦИСТИН $C_6H_{12}O_4N_2S_2$



l-Цистин кристаллизуется из водных, содержащих соляную кислоту, растворов в виде шестигранных табличек; в запаянном капилляре разлагается еще до начала плавления при 258—261°; *l*-цистин почти нерастворим в воде, нерастворим ■ спирте, растворяется ■ сильных минеральных кислотах ■ щелочах; из растворов последних выпадает под действием только органических, но не минеральных кислот.

Хлористоводородный цистин $C_6H_{12}O_4N_2S_2 \cdot 2HCl$, призмы, водой разлагается; медная соль цистина $C_6H_{10}O_4N_2S_2Cu$, синие шестигранные таблички или иглы, с большим трудом растворяющиеся ■ воде; кадмиевая соль $C_6H_{10}O_4N_2S_2Cd$, белый осадок, растворяется в аммиаке и при кипячении с последним постепенно превращается в сульфид кадмия; ртутная соль $C_6H_{10}O_4N_2S_2Hg$, белый осадок; фосфорновольфрамная соль цистина — пятигранные таблички.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

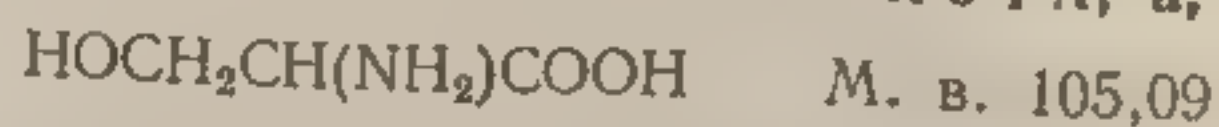
а) При кипячении щелочного раствора цистина с ацетатом свинца или окисью свинца образуется черный или серовато-черный осадок сульфида свинца.

б) *Открытие в виде медной соли* [214]. Несколько сантиграммов цистина прибавляют к 2 мл 1-процентного раствора ацетата меди; выпадает синяя медная соль цистина.

в) *Осаждение ацетатом ртути* [215]. Раствор цистина подщелачивают раствором едкого натра, подкисляют уксусной кислотой и прибавляют ацетат ртути (II). Цистин осаждается в виде ртутного соединения, цистеин остается в растворе. Вместо ацетата ртути (II) можно пользоваться и сульфатом ртути (II). 5,0 г окиси ртути (II) растворяют в смеси из 20,0 г концентрированной серной кислоты ■ 100 мл воды [216].

О количественном определении цистина см. [217].

α -АМИНО- β -ОКСИПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА, *d, l*-СЕРИН $C_3H_7O_3N$



Серин кристаллизуется из воды в виде листочков, имеет сильный сладкий вкус, т. пл. 246° (исправленная) с разложением, весьма плохо растворяется в воде, нерастворим в спирте и эфире. Хлористоводородный серин $C_3H_7O_3N \cdot HCl$, иглы, легко растворимые в воде и с трудом — в спирте. Медная соль $(C_3H_6O_3N)_2Cu$, темносиние кристаллы.

ГЛУТАТИОН, ГЛУТАМИНИЛ-ЦИСТЕИНИЛ-ГЛИКОКОЛЬ $C_{10}H_{17}O_6N_3S$ 

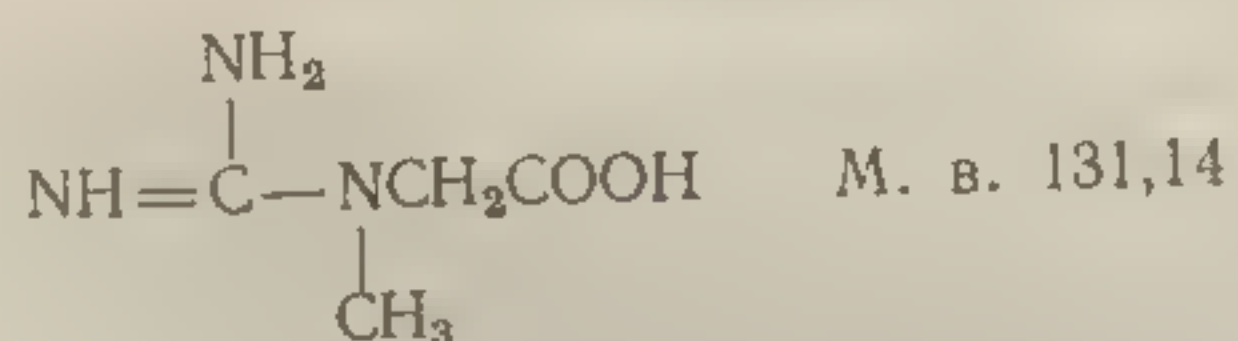
М. в. 307,32

Глутатион представляет собой трипептид, построенный из глутаминовой кислоты, цистеина и гликоколя. Он является сильным активатором протеолитических ферментов. При кристаллизации из спирта дает мельчайшие призмы, из воды—крупные кристаллы. Медная соль—белый кристаллический порошок с шелковистым блеском.

Глутатион дает с фосфорновольфрамовой кислотой синюю окраску, с нитропруссидом натрия в присутствии щелочей—красную окраску. Со смесью равных объемов 1-процентного спиртового раствора *m*-динитробензола и 10-процентного раствора едкого натра глутатион дает зеленовато-желтую окраску, переходящую затем в темнокоричневую.

Количество глутатиона может быть вполне точно определено иодометрическим путем, так как расход иода значительно меньше зависит от условий титрования, нежели в случае цистеина (см. стр. 276). Количество израсходованного иода соответствует теоретическому, если реакцию проводить при температуре ниже 25° и при pH меньше 5; с уменьшением концентрации расход иода на моль глутатиона повышается.

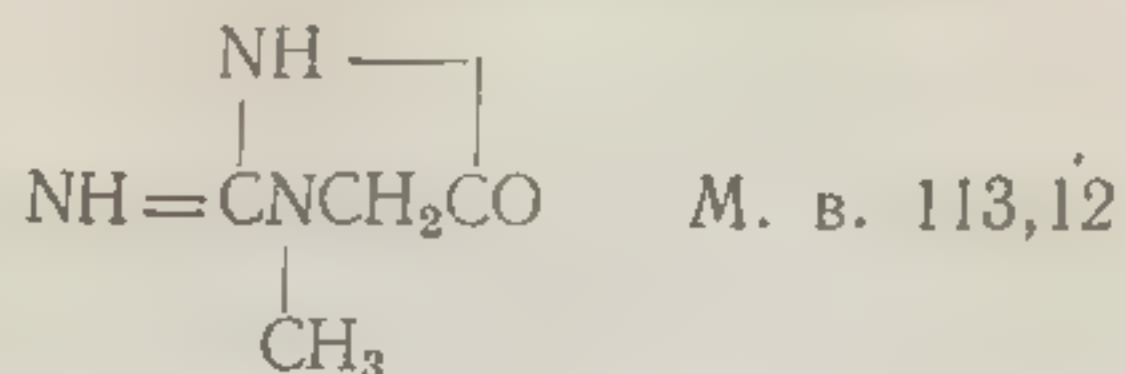
Найдено, что в уксуснокислых растворах дегидрирование сульфгидрильных соединений при действии иода протекает быстро и в точных стехиометрических соотношениях [218]. В этих условиях становится излишним удаление кислорода воздуха. Теоретические величины для глутатиона, тиомолочной кислоты и цистеина были получены практически только в растворе 70-процентной уксусной кислоты. При микроопределении применяют навески сульфгидрильного соединения от 0,2 до 0,5 мг и двойное по сравнению с вычисленным количество 0,004 н. раствора иода в уксусной кислоте; реакционную смесь оставляют на 1 мин. при 20° , разбавляют равным объемом воды и титруют остаток иода 0,004 н. раствором тиосульфата. Для количественного определения глутатиона, кроме того, рекомендуется метод, основанный на осаждении его в виде нерастворимого кадмиевого соединения, образующегося при действии лактата кадмия [219]. Синяя окраска, которую дает глутатион с фосфорновольфрамовой кислотой, использована в колориметрическом методе определения глутатиона.

КРЕАТИН $C_4H_9O_2N_3$ 

М. в. 131,14

Креатин кристаллизуется из воды в виде красивых, прозрачных, как стекло, призм, содержащих молекулу воды, которая теряется при 100° . Креатин легко растворим в горячей воде, труднее—в холодной и спирте. Он дает соединения с окислами металлов и двойные соли с некоторыми солями, например с хлоридом цинка и хлоридом кадмия. Креатин дает с пикриновой кислотой трудно растворимое в воде кристаллическое соединение, т. пл. 206° . Креатин обесцвечивает в щелочных растворах метиленовую синь. Карбоксильная группа креатина не поддается этерификации, бензоилирование аминной группы протекает весьма трудно, значительно лучше идет ацилирование фталевым ангидридом в фталилдикреатин; последний кристаллизуется в виде тонких игл, т. пл. 212° , легко растворим в воде, довольно плохо—в холодном и хорошо—в горячем спирте, нерастворим в эфире и бензоле.

Количественное определение креатина сводится к превращению его в креатинин при 24-часовом нагревании до 65° с 1,0 н. раствором соляной кислоты; количество креатинина определяется далее соответствующими методами [220].

КРЕАТИНИН $C_4H_7ON_3$ 

Креатинин кристаллизуется из горячей воды в виде бесцветных блестящих призм, из насыщенного водного раствора выпадает с двумя молекулами воды. Разлагается при нагревании до температуры выше 200° . В воде растворяется довольно хорошо. Креатинин обладает свойствами довольно сильного одно-кислотного основания и дает с кислотами соли; осаждается фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой кислотами. С пикриновой кислотой креатинин дает характерный пикрат, кристаллизующийся из воды в виде тонких светло-желтых игл, т. пл. $212-213^\circ$, с концентрированным нейтральным раствором хлорида цинка дает характерное для креатинина двойное соединение в виде мелких призм или тонких иголочек. При действии хлористого бензоила креатинин дает бензоилкреатинин, т. пл. 187° .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Креатинин восстанавливает в щелочных растворах пикриновую кислоту до пикраминовой кислоты, которую можно легко обнаружить по красной окраске, появляющейся в щелочных растворах. 0,2 г пикриновой кислоты растворяют в 20 мл воды и добавляют 1,5 мл 10-процентного раствора едкого натра. При добавлении 3,0 мл раствора, содержащего 0,5 г креатинина в 1 000 мл воды, тотчас же появляется красная окраска. Реакция не специфична для креатинина, так как ее дает, например, также гидантоин.

Подобно пикриновой кислоте дают окраску 1,3,5-тринитробензол, 2,4,6-тринитротолуол и 2,4,6-тринитробензойная кислота [221].

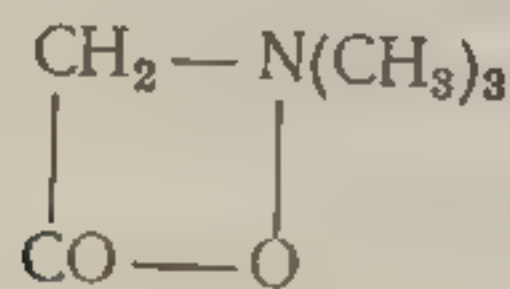
б) 5 мл 3-процентного водного раствора креатинина дают с несколькими каплями 0,1-процентного раствора нитропруссиды натрия в присутствии 5 мл разбавленного раствора щелочи рубиново-красную окраску, исчезающую при подкислении уксусной кислотой (отличие от ацетона). При нагревании раствора окраска постепенно изменяется в зеленую и затем в синюю, и наконец выпадает синий осадок [222].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

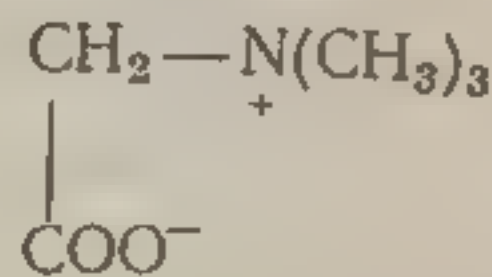
Для количественного определения креатинина применяется колориметрический метод, в котором используется образование окраски с пикриновой кислотой в щелочных растворах. Окраску испытуемого раствора сравнивают в колориметре с окраской эталонного раствора креатинина.

О фотоколориметрическом определении креатинина см. [223].

Описание колориметрического определения креатинина в моче, основанного на реакции с 3,5-динитробензойной кислотой, см. [224].

БЕТАИН $C_5H_{11}O_2N$ 

или



М. в. 117,14

Бетаин принадлежит к группе четвертичных аммониевых оснований. Он кристаллизуется из водного спирта в виде крупных блестящих кристаллов с молекулой воды. Бетаин прекрасно растворяется в воде и расплывается на воздухе;

растворы его имеют нейтральную реакцию; кристаллизационная вода теряется при 100° или при хранении над концентрированной серной кислотой. Безводный бетаин плавится с разложением при 293° .

Хлористоводородный бетаин, ацидол $C_5H_{11}O_2N \cdot HCl$, устойчивые на воздухе кристаллы моноклинной системы, т. пл. 227° , при плавлении вспенивается. Хлороплатинат бетаина $(C_5H_{11}O_2N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, кристаллизуется из водных растворов на холоду с 4 молекулами воды, которые на воздухе выветриваются; кристаллы имеют вид ромбических табличек, т. пл. 242° (с разложением).

Хлораурат $C_5H_{11}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, кристаллизуется из разбавленной соляной кислоты в ромбических кристаллах, т. пл. $248-250^\circ$.

Открытие бетаина [225]. Около 0,1 г солянокислого бетаина смешивают с 2 мл 2,0 н. раствора едкого кали и выпаривают в фарфоровой чашке на голем огне до объема 0,2—0,3 мл. После охлаждения подкисляют несколькими каплями 5,0 н. раствора серной кислоты и обрабатывают осторожно 3 мл концентрированной серной кислоты. В горячем еще растворе распределяют несколько миллиграммов гваяколсульфонокислого калия, или около 10 мг кодеина, или такое же количество резорцина. При умеренном нагревании появляется окраска, в первом случае фиолетовая, во втором—фиолетово-синяя и в третьем—светлорозовая.

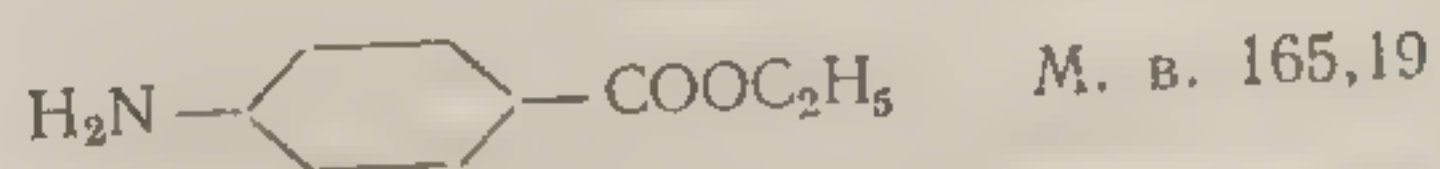
ЦИКЛИЧЕСКИЕ АМИНОКИСЛОТЫ

АМИНОБЕНЗОЙНЫЕ КИСЛОТЫ

Аминобензойные кислоты имеют аминную группу, связанную с углеродом ароматического ядра. Как для целей качественного, так и количественного определения аминобензойной кислоты аминогруппы диазотируют и полученное диазосоединение превращают в азокраситель путем сочетания с каким-либо фенолом, например с β -нафтолом (см. стр. 92).

Чтобы определить количество аминобензойной кислоты, азокраситель, полученный после сочетания, осаждают соляной кислотой, отфильтровывают и взвешивают. Особое значение имеет анализ некоторых эфиров аминобензойных кислот, применяемых в качестве анестезирующих средств.

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР α -АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ. АНЕСТЕЗИН $C_9H_{11}O_2N$



Анестезин представляет собой бесцветный мелкий кристаллический порошок с очень горьким вкусом, вызывает на языке временную потерю чувствительности; т. пл. $90-91^\circ$. Анестезин плохо растворяется в холодной воде и значительно лучше—в горячей, хорошо растворим в спирте, эфире, хлороформе и бензоле, растворяется также в оливковом масле, с водяным паром перегоняется в незначительном количестве.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

0,1 г анестезина растворяют в 2 мл воды и обрабатывают 3 каплями разбавленной соляной кислоты и 3 каплями раствора нитрита натрия, а затем добавляют 0,01 г β -нафтола, растворенного в 5 мл 5-процентного раствора едкого натра; в результате образования азокрасителя появляется оранжево-красная окраска. α -Нафтол дает бордовую или гранатово-красную окраску.

К раствору 0,02—0,03 г анестезина в 2 мл воды прибавляют 5—10 капель соляной кислоты и 2—3 мл хлорной воды; появляется белый осадок, при встряхивании быстро окрашивающийся в оранжевый или кирпично-красный цвет.

Окраска извлекается эфиром и хлороформом, причем слой этих растворителей окрашивается в яркий оранжево-красный цвет [226].

Добавление к солянокислому раствору анестезина 0,5 мл раствора хлорной извести (1 : 5) вызывает образование кирпично-красного или яркокрасного осадка [226].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Анестезин при действии брома дает дибромзамещенное производное. Эта реакция положена в основу бромометрического определения анестезина, причем другие вещества, не дающие с бромом реакций замещения или окисления, определению не мешают [227].

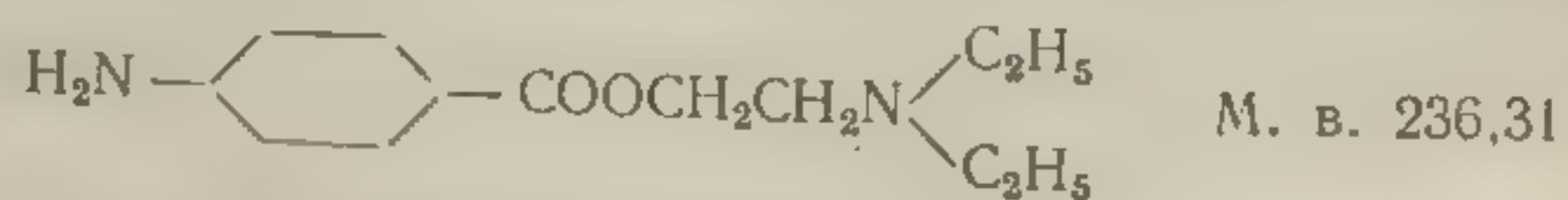
Около 0,5 г анестезина растворяют в нескольких каплях 0,2 н. раствора соляной кислоты в мерной колбе емкостью 100 мл. Затем дополняют раствор водой до метки и 10 мл полученного раствора переносят в коническую колбу с пришлифованной пробкой, где обрабатывают их 25 мл 0,1 н. раствора бромата калия, 1,0 г бромида калия и 25 мл 2,5—3,0 н. раствора соляной кислоты. Колбу тотчас же закрывают, ее содержимое перемешивают и оставляют стоять в течение 15 мин. Затем быстро вливают 15—30 мл 0,1 н. раствора арсенита натрия, снова закрывают колбу и, изредка перемешивая, дожидаются полного обесцвечивания раствора. Затем, добавив 1—2 капли метилового оранжевого, титруют до обесцвечивания 0,1 н. раствором бромата калия, приливая его к концу титрования возможно медленно по каплям, иначе обесцвечивание может произойти преждевременно. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия соответствует 0,004125 г анестезина [227].

Для количественного определения местных анестезирующих веществ предложен также следующий способ [228].

Около 0,1 г одного из перечисленных ниже соединений растворяют в 5 мл 25-процентной соляной кислоты и разбавляют 20 мл воды. Затем прибавляют 3 г бромида калия, 25 мл уксусной кислоты и титруют смесь 0,1 н. раствором бромата калия, добавив к концу титрования несколько капель метилового красного. В конце титрования после прибавления каждой капли титрованного раствора выжидают 10—15 сек.

1 мл 0,1 н. раствора бромата калия соответствует 0,004125 г анестезина, 0,008615 г хлористоводородного новокаина, 0,007162 г хлористоводородного тутокаина, 0,007862 г хлористоводородного ларокаина и 0,007512 г хлористоводородного пантокаина. Этот метод непригоден в присутствии веществ, реагирующих с бромом, например салициловой кислоты, фенола, адреналина. Однако описанный метод можно считать пригодным для анализа растворов анестезирующих веществ, применяемых для инъекции, так как содержание адреналина в них незначительно.

п-АМИНОБЕНЗОИЛДИЭТИЛАМИНОЭТАНОЛ, НОВОКАИН $C_{13}H_{20}O_2N_2$



Новокаин представляет собой бесцветный очень мелкий кристаллический порошок, т. пл. 61—63°, нерастворим в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире и подогретых растительных маслах.

Хлористоводородный новокаин $C_{13}H_{20}O_2N_2 \cdot HCl$, т. пл. 156°, бесцветные иголки со слабым горьким вкусом, без запаха; вызывает на языке временную потерю чувствительности; хорошо растворяется в воде, трудно растворим в спирте. Азотнокислый новокаин $C_{13}H_{20}O_2N_2 \cdot HNO_3$, мелкие бесцветные кристаллы без запаха, также вызывает временную потерю чувствительности, хорошо растворяется в воде и плохо—в спирте.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Водные растворы солей новокаина дают с хлоридом ртути (II) белый осадок, с раствором иода—коричневый нерастворимый периодид.

б) Диазотированный новокаин образует с β -нафтолом (см. Анестезин) азокраситель яркокрасного цвета.

Количественное определение новокаина производится тем же методом, как и определение анестезина.

Колориметрическое определение основано на реакции сочетания диазотированного новокаина с β -нафтолом или тиоколом [229—231].

Об открытии новокаина в присутствии кокаина см. на стр. 407.

L-ТИРОЗИН $C_9H_{11}O_3N$ 

Тирозин кристаллизуется из воды в виде шелковистых тонких игл, т. пл. 295° , при быстром нагревании $314\text{—}318^\circ$ (исправленная); 1 часть тирозина растворяется при 20° в 2454 частях воды, при 100° —в 154 частях, в 90-процентном спирте в отношении 1 : 13500; L-тирозин нерастворим в эфире, хорошо растворяется в аммиаке и щелочах; $[\alpha]_D^{20} = -13,2^\circ$ ($c = 4,68$) в 4-процентной соляной кислоте.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Тирозин вступает в реакцию сочетания со свежеприготовленным раствором диазотированной сульфаниловой кислоты, образуя азокраситель красного цвета. Окраска мало характерна, так как быстро изменяется в желтую.

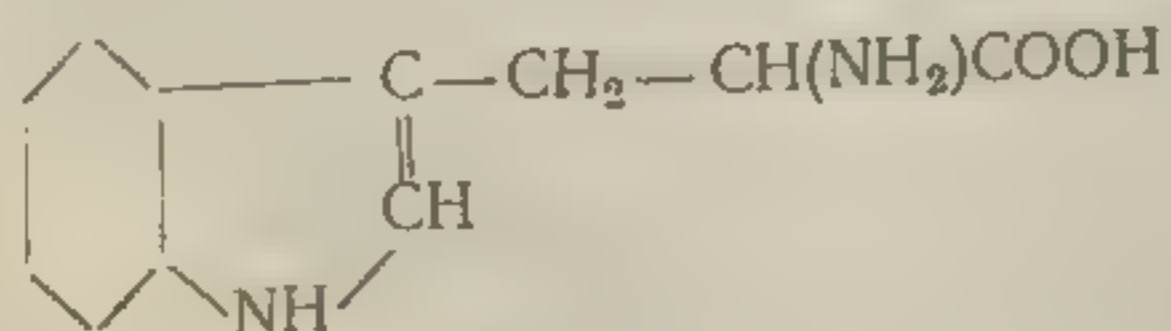
б) Тирозин дает с фосфорновольфрамовой кислотой синюю окраску, которая может быть использована для колориметрического определения. Однако эта окраска для тирозина не специфична [232] и появляется также в присутствии триптофана; этой реакции мешает присутствие ионов железа (II) и других способных окисляться веществ.

в) Тирозин дает с реактивом Милона красную окраску.

г) Несколько миллилитров раствора тирозина обрабатывают 0,5 мл 0,04 н. раствора соляной кислоты и 0,2 мл 1-процентного раствора нитрита натрия и нагревают в течение 10 мин. на водяной бане. Появляется желтая окраска, изменяющаяся в зеленую с промежуточным переходом через розовую и фиолетовую [233]. Вещество, окрашенное в фиолетовый цвет, извлекается амиловым спиртом. Адреналин дает в условиях реакции розовую с переходами до рубиново-красной окраску; тирамин и триптофан подобных окрасок не дают.

Проба Мёрнера. Несколько миллилитров реактива (см. ниже) нагревают до кипения с небольшим количеством твердого тирозина или его раствора; немедленно появляется устойчивая зеленая окраска. Одно- и многоатомные фенолы, а также белки этой реакции не дают.

Приготовление реактива. 1 объем приблизительно 40-процентного раствора формальдегида смешивают с 45 объемами воды и 55 объемами концентрированной серной кислоты. Реактив устойчив при хранении.

L-ТРИПТОФАН $C_{11}H_{12}O_2N_2$ 

М. в. 201,22

Триптофан представляет собой бесцветные безвкусные шелковистые листочки, которые при 260° окрашиваются в желтый цвет, т. пл. $\sim 289^\circ$, с трудом растворяется в холодной воде, легко—в горячей.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) При действии на раствор триптофана хлорной или бромной воды, приливаемой по каплям (но без избытка), появляется красно-фиолетовая окраска. Красящее вещество извлекается амиловым спиртом и уксусно-этиловым эфиром, содержащим спирт [234].

б) При прибавлении к разбавленному раствору триптофана нескольких миллилитров раствора глиоксиловой кислоты (см. ниже) и концентрированной серной кислоты появляется сине-фиолетовая окраска. Чувствительность реакции 1:200 000. Реакция становится еще более чувствительной в присутствии медной соли. К разбавленному раствору триптофана добавляют несколько капель раствора глиоксиловой кислоты, каплю 5-процентного раствора сульфата меди (II) и несколько больше двух объемов концентрированной серной кислоты [235].

Приготовление раствора глиоксиловой кислоты. 10 г порошка магния обливают в большой колбе водой; охлаждают и медленно приливают 250 мл 8-процентной щавелевой кислоты. Отфильтровывают оксалат магния, фильтрат подкисляют 100 мл уксусной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

в) Смесь раствора триптофана с несколькими миллилитрами раствора 2,0 г *p*-диметиламинобензальдегида и 50,0 мл концентрированной соляной кислоты и 50 мл воды дает после добавления 10 мл концентрированной соляной кислоты красно-фиолетовую окраску [236], вскоре принимающую темнофиолетовый оттенок.

г) Триптофан дает с ванилином и серной кислотой красную окраску, с *p*-нитробензальдегидом и серной кислотой — зеленую окраску.

д) С пикриновой и пикролоновой кислотами триптофан образует трудно растворимые кристаллические соли.

е) При действии на раствор триптофана нескольких капель раствора формальдегида и серной кислоты, содержащей нитрит, появляется глубокая синяя окраска.

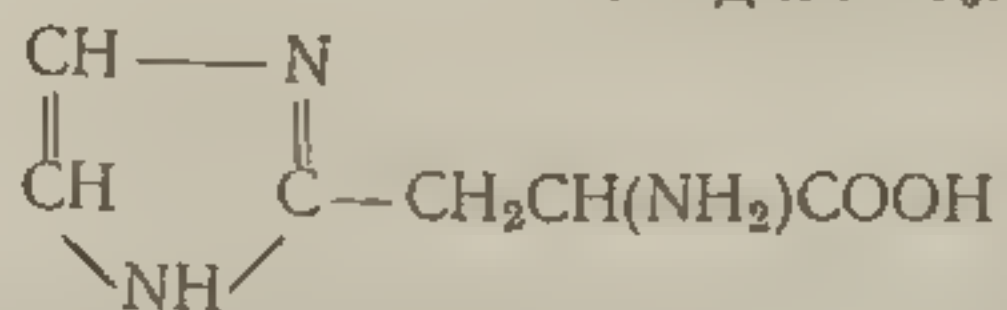
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Реакция с формальдегидом и серной кислотой. Триптофан дает с формальдегидом и серной кислотой желтую окраску. Эта реакция была рекомендована для колориметрического определения [237].

Приготовление эталонного раствора [238]. К 2,5 мл 0,1-процентного спиртового раствора триптофана, налитого в измерительный цилиндр емкостью 25 мл, прибавляют 2 капли 2-процентного раствора формальдегида, 7,5 мл воды и затем разбавляют до 25 мл 66-процентной серной кислотой; 1 мл такого раствора содержит 0,1 мг триптофана.

5 мл испытуемого раствора вливают также в измерительный цилиндр емкостью 25 мл, добавляют 2 капли 2-процентного раствора формальдегида и 7,5 мл воды и доливают 66-процентной серной кислотой до 25 мл. Цвета обоих растворов сравнивают в колориметре.

Имеется колориметрический метод определения как свободного, так и связанного триптофана в свежем или высушенном растительном материале, основанный на ксантопротеиновой реакции [239].

L-ГИСТИДИН $C_8H_9O_2N_3$ 

М. в. 155,16

Гистидин представляет собой крупные кристаллы в виде листочков, т. пл. 285° с вспениванием; хорошо растворяется в воде; водные растворы имеют сла-

бую щелочную реакцию; плохо растворим в спирте и совершенно нерастворим в эфире; дает трудно растворимые осадки с солями ртути (II) и серебра.

Хлористоводородный гистидин $C_6H_9O_2N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$, прозрачные таблички, размягчающиеся при $160-165^\circ$, плавящиеся при 225° . Двуххлористоводородная соль гистидина $C_6H_9O_2N_3 \cdot 2HCl$, незначительно растворима в концентрированной соляной кислоте, т. пл. 233° .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Реакция сочетания с диазосоединениями. К водному, содержащему соду, раствору гистидина приливают раствор диазотированной сульфаниловой кислоты (см. стр. 92); появляется темная вишнево-красная окраска или выпадает красный осадок азокрасителя.

б) Гистидин дает биуретовую реакцию [240].

в) Небольшое количество хлората калия вносят при осторожном нагревании в раствор гистидина в соляной кислоте и выпаривают смесь почти досуха. Затем добавляют свежеприготовленной хлорной воды и самое незначительное количество (следы) азотной кислоты, выпаривают досуха и обрабатывают остаток парами аммиака. Появляется темная розовато-красная окраска, переходящая от прибавления раствора едкого натра в красно-фиолетовую [241].

Об открытии и количественном определении гистидина при помощи диазотированного *п*-хлоранилина см. [242].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для количественного определения гистидина используется осаждение его в виде серебряной соли. К раствору гистидина приливают 0,1 н. раствор нитрата серебра до тех пор, пока капельная проба с раствором диазотированной сульфаниловой кислоты, содержащим карбонат натрия, не перестанет давать красной окраски.

1 молекула гистидина реагирует с 2 атомами серебра, следовательно 1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра соответствует 0,00775 г гистидина. Метод не применим в присутствии других аминокислот, гликоколя, аланина, аргинина; однако описанный способ титрования пригоден и для других имидазольных производных, вступающих в реакцию сочетания с диазорастворами.

Гистидин можно прямо титровать 0,1 н. раствором диазотированной сульфаниловой кислоты [243]. Диазораствор готовят непосредственно перед титрованием, смешивая равные объемы 0,2 н. раствора сульфаниловой кислоты и 0,2 н. раствора нитрита натрия. Диазораствор приливают из бюретки, охлаждаемой до 0° льдом до тех пор, пока капельная проба не покажет с *H*-солью присутствия избытка диазораствора.

Об определении гистидина в белках и белковых препаратах при помощи реакции с фосфорновольфрамовой кислотой см. [244].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИРОЗИНА И ДРУГИХ АМИНОКИСЛОТ

Наиболее старый метод определения тирозина основан на его малой растворимости в нейтральных водных растворах. Э. Фишер, Осборн и Абдергальден пользовались в своих работах главным образом этим методом. Метод обладает существенным недостатком: вместе с тирозином обычно выкристаллизовывается и цистин. Разделение этих двух аминокислот достигается или при помощи разбавленной азотной кислоты, в которой тирозин растворяется легко, а цистин плохо, или при помощи раствора сульфата ртути (II) в 5-процентной серной кислоте, из которого цистин выпадает в виде осадка, в то время как тирозин остается в растворе (Гопкинс и Коле).

Кроме того, для определения аминокислот предложены следующие методы: метод, основанный на бромировании (Уоркеней); колориметрический метод (Фолин); метод сочетания с диазораствором (Ганке и Косслер [244]) и определение с реактивом Милона (Вейс и Томас). Тирозин удается отделить от гистидина, осаждая последний фосфорновольфрамовой кислотой.

В литературе имеются многочисленные сообщения о методах, главным образом колориметрических, определения триптофана в присутствии других аминокислот.

Триптофан отделяют от тирозина, осаждая его 2-процентным раствором сульфата ртути из растворов, содержащих 3,5—7,5% серной кислоты [245]. Затем каждую из кислот определяют отдельно колориметрическим методом, основанным на образовании окраски с фосфорномолибденовой кислотой.

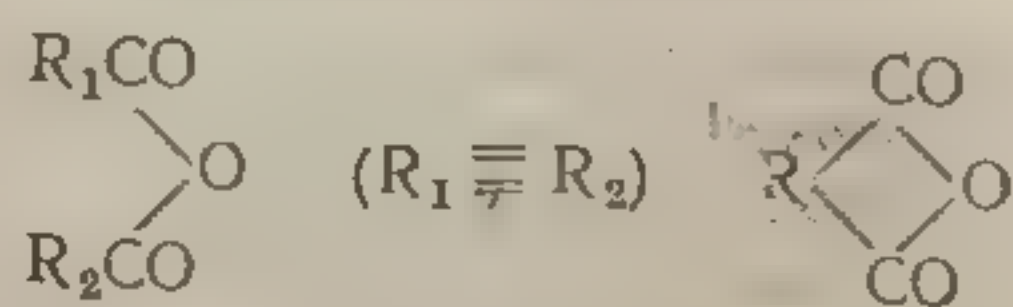
Совершенно особый метод основан на ксантопротеиновой реакции [246]. В настоящее время широко известно, что желтая окраска, появляющаяся при действии азотной кислоты на белки (ксантопротеиновая реакция), зависит от присутствия в белках триптофановой или тирозиновой групп. В качестве эталона сравнения принято пользоваться растворами *m*-нитрофенола. Этот метод дает хорошие результаты, но только в том случае, если обе упомянутые кислоты присутствуют в чистом виде; метод недостаточно точен для исследования тех смесей, где присутствуют и другие продукты гидролиза белков.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АМИНОКИСЛОТ В ВЫТЯЖКАХ ИЗ РАСТЕНИЙ

Вытяжки из растений просветляют и обесцвечивают при помощи кремневольфрамовокислого хинина и животного угля; фосфаты удаляют, действуя хлоридом бария в щелочной среде.

Ход определения [247]. 100 мл растительного экстракта обрабатывают 10 мл соляной кислоты, 10 мл 10-процентного раствора кремневольфрамовой кислоты и 10 мл 3,1-процентного раствора солянокислого хинина, хорошо перемешивают и центрифугируют в течение 2—3 мин. с животным углем. 78 мл фильтрата обрабатывают 1 г хлорида бария и подщелачивают раствором едкого кали до щелочной реакции по фенолфталеину, затем доводят объем раствора до 100 мл и фильтруют. 25 мл этого фильтрата (отвечающие 15 мл исходного экстракта) подкисляют 0,1 н. раствором соляной кислоты и точно нейтрализуют 0,1 н. раствором едкого кали по *p*-нитрофенолу (капля насыщенного раствора). После добавления 15 мл 40-процентного раствора формальдегида титруют 0,1 н. раствором едкого кали по фенолфталеину. Вторую пробу фильтрата, также объемом 50 мл, перегоняют над окисью магния для определения аммиака. При вычислении содержания аминокислот вычитают из общего количества азот аммиака. Ошибка метода—3% при определении гистидина и до 10% при определении тирозина.

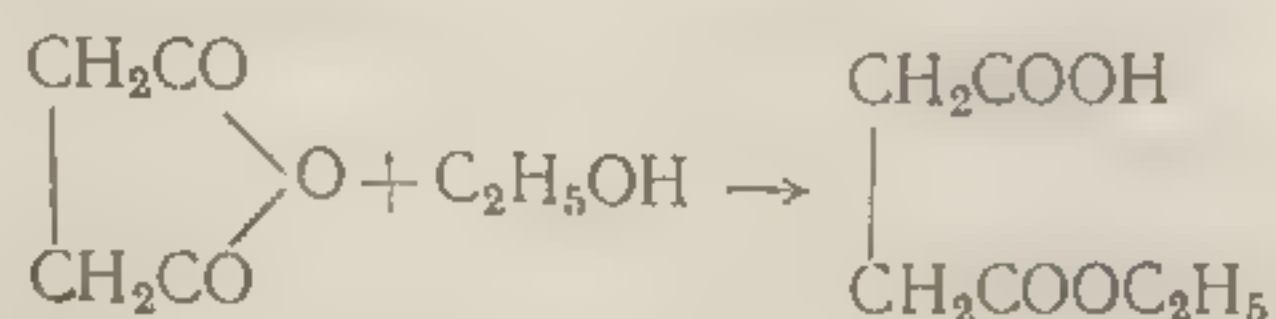
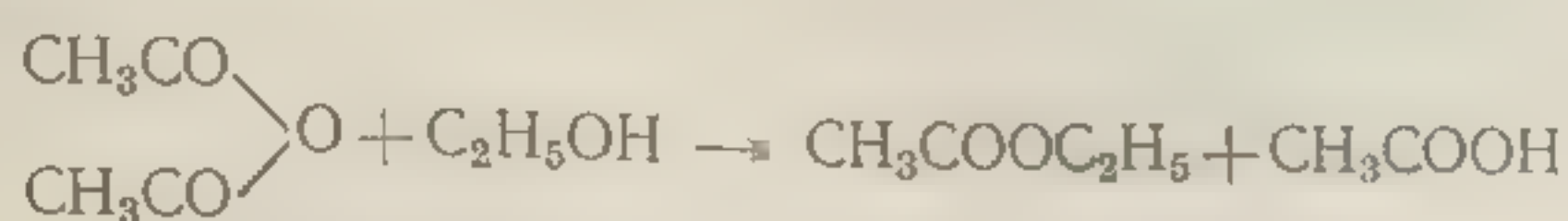
АНГИДРИДЫ КИСЛОТ



ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

Ангидриды кислот представляют собой нейтральные вещества, нерастворимые в воде. При действии воды или водных растворов щелочей ангидриды более или менее быстро гидролизуются в кислоты.

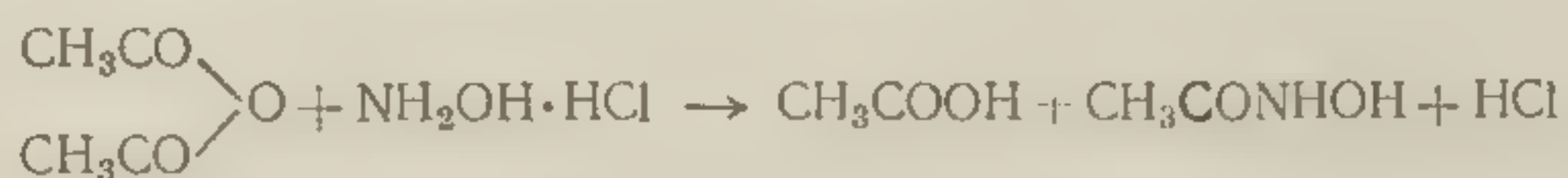
а) Со спиртами ангидриды дают сложные эфиры и соответствующие кислоты. Циклические ангидриды дают кислые сложные эфиры.



Реакция ангидридов со спиртами протекает иногда очень легко, иногда требует продолжительного нагревания; существуют ангидриды, которые можно перекристаллизовывать из спиртовых растворов.

б) Ангидриды дают с солянокислым гидроксиламином молекулу свободной кислоты и молекулу гидроксамовой кислоты.

При действии аммиака и его производных, а также аминов, образуются амиды кислоты или N-замещенные амиды.



Гидроксамовые кислоты дают с ацетатом меди окрашенные основные медные соли [248], с хлоридом железа (III)—красную окраску (см. стр. 176 и 298). Каплю раствора ангидрида в эфире помещают в микро стаканчик, добавляют несколько капель реактива и раствору дают выпариться досуха. После добавления воды появляется фиолетовая или розовая окраска.

Приготовление реактива. 0,5-процентный спиртовый раствор хлорида железа (III) обрабатывают небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и растворяют в нем солянокислый гидроксилламин до насыщения.

Образование гидроксамовой кислоты из уксусного ангидрида [249]. 2 моля уксусного ангидрида кипятят с обратным холодильником с 1 молем тонко измельченного высушенного солянокислого гидроксилламина. Последний постепенно растворяется, выделяя хлористый водород. Когда прекратится выделение газа, примерно через полчаса, разбавляют смесь водой, нейтрализуют карбонатом щелочи и обрабатывают раствором ацетата меди, взятым в избытке. Основная медная соль гидроксамовой кислоты выпадает в виде травянисто-зеленого осадка. В случае ароматических ангидридов реакцию проводят с концентрированными спиртовыми растворами.

в) Ангидриды двухосновных α - или o -оксикислот дают при сплавлении с резорцином или 2,6-диоксипиридином в присутствии крупинки хлорида цинка фтаleineы, растворяющиеся в щелочах с зеленой или синей флуоресценцией. Следует отметить, что подобную реакцию дают также лимонная и винная кислоты, глицерин, тростниковый сахар, виноградный сахар.

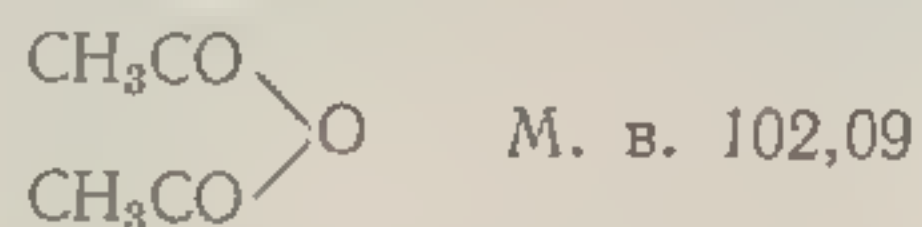
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для количественного определения ангидридов можно использовать превращение их в соли соответствующих кислот под действием титрованного раствора едкого кали.

Навеску ангидрида (0,2—1,0 г в зависимости от молекулярного веса) помещают в коническую колбу из стойкого стекла, приливают 20—25 мл 0,5 н. раствора едкого кали, нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 10—15 мин. и титруют избыток щелочи в присутствии фенолфтаleина

0,5 н. раствором соляной кислоты. Если в смеси отсутствовали свободные кислоты, то количество ангидрида вычисляется прямо на основании израсходованного на титрование объема раствора щелочи. Контрольный опыт обязателен.

УКСУСНЫЙ АНГИДРИД $C_4H_6O_3$



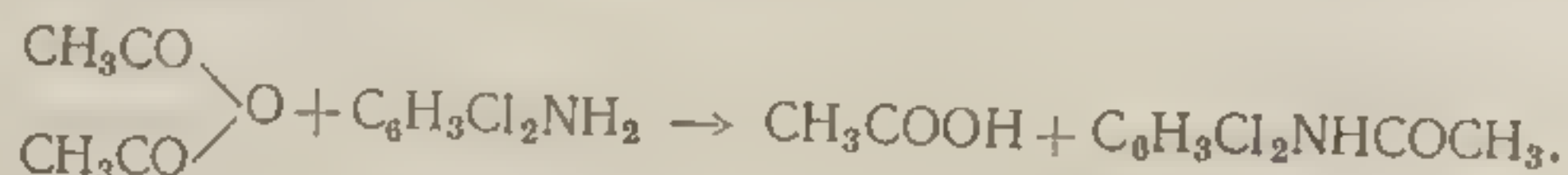
Подвижная жидкость с резким запахом; т. кип. 139° ; $d^{20}=1,0820$.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) *Реакция с селенитом натрия* [250]. Уксусный ангидрид удается обнаружить в присутствии уксусной кислоты по красному аморфному осадку селена, образующемуся при кипячении пробы с кристалликом селенита натрия. Растворы уксусной кислоты при этом остаются совершенно прозрачными.

б) *Реакция Меншуткина и Васильева* [251]. Уксусный ангидрид дает с анилином ацетанилид и свободную уксусную кислоту, образующую с избытком анилина уксуснокислый анилин. Однако следует помнить, что анилин способен давать ацетанилид не только с уксусным ангидридом, но и с выделяющейся уксусной кислотой [252]. 2,4-дихлоранилин в противоположность анилину ацетируется только уксусным ангидридом [253].

К 1 мл уксусного ангидрида приливают 10 мл 50-процентного раствора 2,4-дихлоранилина в чистом эфире; тотчас же начинается выделение 2,4-дихлорацетанилида:



Кроме 2,4-дихлоранилина предлагалось также применять и *м*-нитроанилин.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Непосредственное определение методом нейтрализации производится следующим образом. Около 1 г уксусного ангидрида, точно взвешенного, обрабатывают 25 мл воды и оставляют при частом перемешивании на несколько часов до полного растворения. Затем раствор титруют 1,0 н. раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина; 1 мл 1,0 н. раствора едкого кали соответствует 0,05104 г уксусного ангидрида или 0,06005 г уксусной кислоты.

При таком титровании наряду с уксусным ангидридом титруется и присутствующая в нем уксусная кислота. Так как на титрование 1 г чистого уксусного ангидрида после превращения его в уксусную кислоту затрачивается 19,59 мл 1,0 н. раствора щелочи, на 1 г чистой уксусной кислоты 16,65 мл 1,0 н. раствора щелочи, то расход щелочи тем меньше, чем больше содержится уксусной кислоты в испытуемом образце уксусного ангидрида. Расход щелочи на 2,94 мл меньше рассчитанного (19,59—16,65) для чистого уксусного ангидрида, соответствует 100% содержанию уксусной кислоты, т. е. понижение на каждые 0,29 мл отвечает 10% уксусной кислоты.

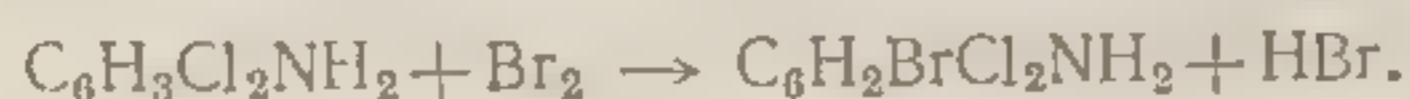
Точный метод определения уксусного ангидрида см. [254].

Для количественного определения уксусного ангидрида пользуются также и описанной выше реакцией с 2,4-дихлоранилином, причем или титруют выделяющуюся после образования ацетанилида свободную уксусную кислоту, или применяют для реакции раствор 2,4-дихлоранилина точно известного содержания и после реакции титруют избыток 2,4-хлоранилина раствором брома.

а) 1,0 г уксусного ангидрида приливают к 10 мл 50-процентного раствора дихлоранилина в чистом эфире и слегка нагревают смесь; после охлаждения начинает выпадать осадок 2,4-дихлорацетанилида. Реакционную смесь оставляют стоять в течение 12 час. и титруют затем уксусную кислоту не содержащим углекислых солей 0,1 н. раствором едкого кали. 1 мл 0,1 н. раствора соответствует 0,0102 г уксусного ангидрида.

б) Около 0,1 г уксусного ангидрида или 75 мл уксусной кислоты, содержащей не свыше 0,1% уксусного ангидрида, обрабатывают 10 мл раствора, приготовленного из 3,0 г 2,4-дихлоранилина в 250 мл уксусной кислоты. Смесь оставляют стоять в течение ночи, затем приливают к ней 85 мл воды, 10 мл 10-процентной соляной кислоты и 10 мл 0,2 н. раствора бромида-бромата. Удалять образующийся при реакции дихлоранилид нет надобности. Смесь оставляют на 5 мин. в закрытой колбе, добавляют иодид калия и титруют иод 0,05 н. раствором тиосульфата [255]. Одновременно проводят контрольный опыт.

Реакция протекает по следующему уравнению:

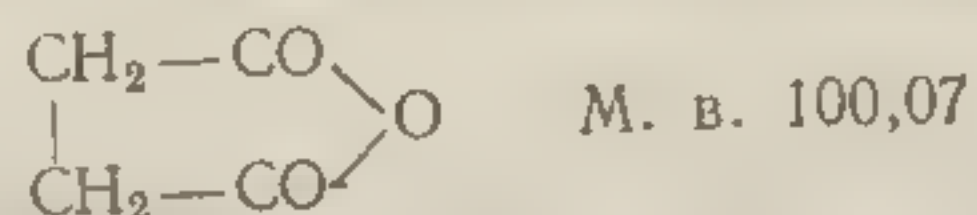


Один атом брома соответствует 0,5 моля дихлоранилина и, следовательно, 0,5 моля уксусного ангидрида. 1 мл 0,05 н. раствора тиосульфата соответствует 0,00255 г уксусного ангидрида.

Это определение можно проводить несколько иначе. К уксусному ангидриду прибавляют измеренное количество 2,4-дихлоранилина и затем избыток его титруют 0,1 н. раствором нитрита натрия. Присутствие дихлорацетанилида не мешает определению, если только титрование производится при температуре, не превышающей 26°, и весь процесс титрования заканчивается не больше, чем за час. Здесь также необходим контрольный опыт.

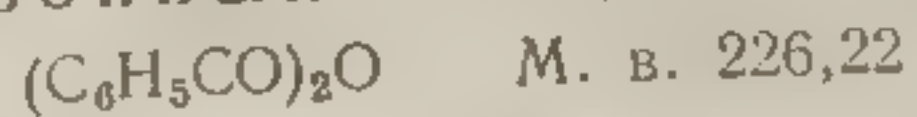
Калориметрический метод определения уксусного ангидрида основан на измерении количества тепла, выделяющегося при омылении уксусного ангидрида в присутствии катализаторов. По этой величине вычисляется приближенное содержание уксусного ангидрида [256].

ЯНТАРНЫЙ АНГИДРИД $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$



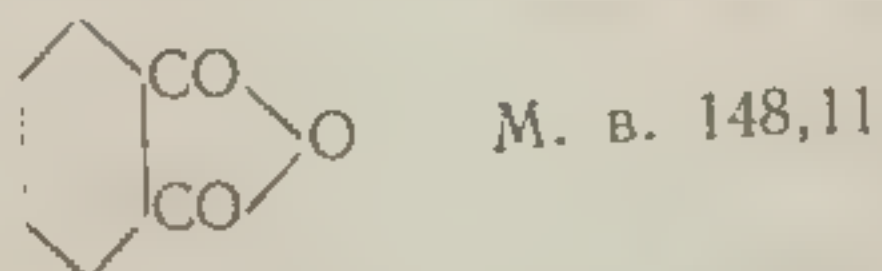
Янтарный ангидрид кристаллизуется из спирта в виде длинных игл; т. пл. 119,6°; т. кип. 261°; почти нерастворим в эфире, трудно растворим в воде и хлороформе, легко—в спирте; при длительном кипячении со спиртом превращается в кислый этиловый эфир янтарной кислоты.

БЕНЗОЙНЫЙ АНГИДРИД $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$



Бензойный ангидрид кристаллизуется в виде ромбических призм; т. пл. 42°; т. кип. 360°; довольно хорошо растворяется в спирте и эфире, нерастворим в воде; очень медленно разлагается водой.

ФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$



Фталевый ангидрид кристаллизуется в виде длинных игл; т. пл. 128°; т. кип. 276°; сублимируется; растворим в бензоле, нерастворим в воде. Для открытия фталевого ангидрида можно использовать реакцию образования

флуоресцеина с резорцином и хлоридом цинка или концентрированной серной кислотой, приведенную на стр. 109. Следует обратить внимание на то, что и другие ангидриды двухосновных кислот, например янтарный ангидрид, также дают с резорцином красители, обладающие близкими свойствами. Фталевый ангидрид можно отличить от янтарного по физическим свойствам (температуре плавления, способности к сублимации).

ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА, ЛУЦИДОЛ $C_{14}H_{10}O_4$
 $C_6H_5CO-O-O-COC_6H_5$ М. в. 242,22

Перекись бензоила представляет собой твердое вещество, кристаллизуется в виде белых призм; т. пл. $103,5^\circ$; с большим трудом растворяется в воде, и довольно плохо—в спирте, растворяется, однако, в жирных маслах; перекись бензоила вспыхивает при нагревании выше температуры плавления; вытесняет иод из подкисленного серной кислотой раствора иодида калия.

КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ [257]

При внесении кусочка перекиси бензоила в 1 мл концентрированной серной кислоты последняя вспыхивает, выделяя белые пары. Если к раствору прибавить теперь каплю раствора формальдегида, то моментально появляется кроваво-красная окраска, переходящая после длительного стояния в устойчивую коричнево-красную. Красная окраска исчезает после разбавления большим количеством воды.

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

Наиболее важная общая реакция, свойственная сложным эфирам,—расщепление их на молекулу спирта и молекулу кислоты. Эта реакция гидролиза или омыления протекает как под влиянием гидроксильных, так и водородных ионов. В аналитической практике для омыления сложных эфиров преимущественно пользуются 0,1 н. или 0,5 н. спиртовыми растворами едкого кали.

Приготовление 0,5 н. раствора спиртового едкого кали. В маленькой фарфоровой чашке растворяют 30—35 г едкого кали в равном количестве воды, дают раствору совершенно охладиться и переливают его в мерную литровую колбу; чашку обмывают 90-процентным спиртом, сливают этот раствор в мерную колбу и доводят объем до 1 л 90-процентным спиртом. Раствору дают отстаиваться в течение 24 час., и если выпадет осадок карбоната, то раствор быстро фильтруют через стеклянную вату.

Такой раствор пригоден для определения большинства сложных эфиров. Приготовление особенно чистого и устойчивого раствора щелочи описано на стр. 217.

Предварительное испытание. Существует очень простой прием, при помощи которого можно сразу разрешить вопрос о принадлежности исследуемого вещества к классу сложных эфиров. К нескольким каплям или кристаллику испытуемого вещества, помещенному в большой пробирке, прибавляют 5 или самое большее 10 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого кали и несколько кипячительных камней. Смесь осторожно нагревают до кипения на голом пламени и кипятят до тех пор, пока не испарится главная масса спирта. После охлаждения разбавляют водой. Если в состав исследуемого эфира входили спиртовые компоненты, растворимые в воде, то полученный раствор будет совершенно прозрачным. Часто по характеру веществ, выделяющихся из щелочного раствора или после подкисления, можно сделать заключение об эфирной природе исследуемого соединения.

Наиболее
эфирного чи
едкого кали,
Ход о
прокипяченн
навеску эфир
так и спиртов
лочи и кипятя
Полученную
соляной кисл
спиртового р
вует количест
трализацию
ло в случае
формуле:

где x —число
кали, a —нав
раствора.

На основ
вес (м. в.) с

Опреде
ков, эфирных

выд
из смеси

Сложные
так и среди сл
выделение их
задачу. Неко
гонкой с вод
петролейным
лоты—раство
разбавленным
будет содерж
и некоторые
отгонки раст

Нейтрал
слегка подще
объемом воды
спиртовые к
спирты, сопр

В водно
сложных эфир
от этого раст
небольшим к
Если в соста
сразу можно
19 К. Бауер

Наиболее точный способ доказательства—количественное определение эфирного числа. Под эфирным числом понимается количество миллиграммов едкого кали, затрачиваемое на омыление 1 г вещества.

Ход определения. В колбу из устойчивого стекла, предварительно прокипяченную в течение 2 час. со спиртовым раствором щелочи, помещают навеску эфира (0,5—1,5 г в зависимости от молекулярного веса как кислотного, так и спиртового компонента). Добавляют 25 мл 0,5 н. спиртового раствора щелочи и кипятят на водяной бане с обратным холодильником в течение 0,5—1 часа. Полученную смесь титруют ■ присутствии фенолфталеина 0,5 н. раствором соляной кислоты. Одновременно проводят контрольный опыт также с 25 мл спиртового раствора щелочи. Разность между обоими титрованиями соответствует количеству миллилитров раствора едкого кали, израсходованных на нейтрализацию кислоты, полученной при омылении сложного эфира. Эфирное число в случае применения 0,5 н. раствора щелочи вычисляется по следующей формуле:

$$\text{Э. ч.} = \frac{x \cdot 0,02805 \cdot 1000}{a},$$

где x —число израсходованных на омыление миллилитров 0,5 н. раствора едкого кали, a —навеска в граммах, 0,02805—содержание едкого кали в 1 мл 0,5 н. раствора.

На основании эфирного числа может быть вычислен и молекулярный вес (м. в.) сложного эфира по следующему уравнению:

$$\text{М. в.} = \frac{56104}{\text{Э. ч.}}.$$

Определение эфирного числа играет большую роль при исследовании восков, эфирных масел и жиров (см. стр. 366).

ВЫДЕЛЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ СМЕСЕЙ С ДРУГИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ИХ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Сложные эфиры играют значительную роль как среди природных веществ, так и среди синтетических продуктов, эссенций, эфирных масел и т. д., поэтому выделение их из смесей и идентификация представляет собой довольно важную задачу. Некоторые сложные эфиры удается отделить от других веществ перегонкой с водяным паром или экстракцией исследуемой смеси этиловым или петролейным эфиром. Из эфирных вытяжек могут быть легко удалены: кислоты—раствором соды, фенолы—раствором щелочи, основания (алкалоиды)—разбавленными растворами кислот. После такой обработки эфирный раствор будет содержать наряду со сложными эфирами только углеводороды, спирты и некоторые другие нейтральные вещества. Определение эфирного числа после отгонки растворителя сразу разрешает вопрос о присутствии сложных эфиров.

Нейтральный раствор, полученный после определения эфирного числа, слегка подщелачивают спиртовым раствором едкого кали и разбавляют равным объемом воды. При встряхивании с петролейным эфиром ■ последний переходят спиртовые компоненты сложного эфира, а также углеводороды, свободные спирты, сопровождавшие сложный эфир, и т. п.

В водноспиртовом щелочном растворе остаются кислотные компоненты сложных эфиров ■ виде калиевых солей. Чтобы выделить свободные кислоты, от этого раствора отгоняют на водяной бане этиловый спирт, разбавляют осадок небольшим количеством воды и подкисляют разбавленной серной кислотой. Если в состав сложного эфира входила нерастворимая в воде кислота, то ее сразу можно отделить или отфильтровать и высушить. Полученную твердую

кислоту подвергают перекристаллизации или сублимации и далее идентифицируют по температуре плавления и при помощи специальных качественных реакций. Число органических кислот, растворимых в воде, весьма невелико. Их извлекают из подкисленного раствора этиловым эфиром (экстракцией или перколированием).

Летучие с водяным паром кислоты, например уксусную и бензойную, отделяют из раствора перегонкой с паром и затем доказывают их присутствие в дистилляте свойственными им реакциями. После омыления эфиров минеральных кислот щелочной раствор исследуется на присутствие некоторых анионов. Спиртовый компонент сложного эфира, не растворяющийся в воде, находится в растворе петролейного эфира и может быть выделен после отгонки растворителя. Этот спирт идентифицируют по температуре кипения или температуре плавления после перекристаллизации. Более трудную задачу составляет идентификация растворимых в воде спиртов. Доказательство присутствия этилового спирта, в тех случаях, когда омыление производилось спиртовым раствором щелочи, становится вообще невозможным.

Присутствие сложного эфира этилового спирта может быть доказано при помощи реакции образования иодистого этила под действием иодистоводородной кислоты. Эту реакцию проводят в таком же приборе, какой применяется при определении числа метоксильных и этоксильных групп.

Многоатомные спирты—гликоль, глицерин—не могут быть ни извлечены петролейным эфиром, ни отогнаны с водяным паром. Их приходится выделять из щелочного раствора после удаления кислот и выпаривания раствора. Остаток извлекают этиловым спиртом, спиртовый раствор снова выпаривают и доказывают в остатке присутствие многоатомного спирта реакцией бензоилирования по Шоттену—Бауману.

Спиртовый компонент тех сложных эфиров, которые не изменяются под действием серной кислоты и имеют молекулярный вес не больше 250, можно идентифицировать в виде эфира 3,5-динитробензойной кислоты. Для этого исследуемый эфир подвергают непосредственной переэтерификации 3,5-динитробензойной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты или толуолсульфокислоты, взятых в качестве катализаторов [258].

ОСОБЫЕ РЕАКЦИИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Алкоксильная группа сложного эфира может быть замещена на аммиак и его многочисленные производные, содержащие по крайней мере один атом водорода (первичные и вторичные амины, гидроксилламин, гидразин и т. д.). При этом образуются амиды, N-замещенные амиды, гидразиды кислот и т. д. В некоторых случаях превращение в амиды происходит достаточно быстро при непосредственном воздействии на сложный эфир водного раствора аммиака. Восстановление металлическим натрием дает спирт, соответствующий кислотному компоненту сложного эфира.

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Сложные эфиры алифатических кислот в большом числе применяются в технике в качестве растворителей, поэтому вопрос об их анализе возникает довольно часто. Так как все эти эфиры различаются между собой по запаху, по плотности и по температуре кипения, то уже простая перегонка может стать отправным пунктом дальнейшего исследования.

Низшие члены ряда сложных эфиров алифатических кислот представляют собой бесцветные жидкости с приятным фруктовым запахом, высшие члены ряда (так же, как и многие эфиры ароматических кислот) являются по большей части твердыми кристаллическими веществами.

Температу
ратур кипения
кие температу

Этиловый
кость; т. кип. 5
с органически
является хоро

и з о

Жидкость
способность близ

этило

Этиловый
ную легко вос
т. кип. 77°; а
воды и 1 час
отношениях с
растворитель
разнообразны

бутило

н-Бутила
т. кип. 120,9°
органическим
ностью в от
смол. Изобут
 $d_{20}^{20}=0,8711$;
ности подоб

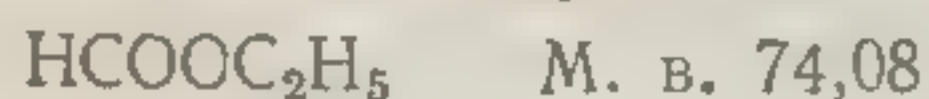
изоами

Бесцвет
 $n_D^{20}=1,4040$
тель в лако

Бесцвет
 $d_{15}^{15}=1,0509$;
кристалличе

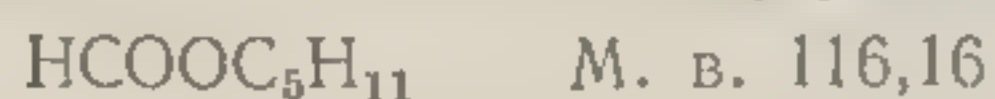
Температуры кипения эфиров низкомолекулярных спиртов ниже температур кипения соответствующих кислот. Метилловые эфиры имеют более высокие температуры плавления, чем этиловые эфиры тех же кислот.

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ $C_3H_6O_2$



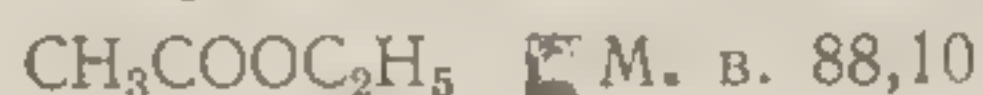
Этиловый эфир муравьиной кислоты представляет собой бесцветную жидкость; т. кип. $54,4^\circ$; $d^{10}_4=0,9229$; $n^{20}_D=1,3598$; смешивается в любых соотношениях с органическими растворителями; 9 частей воды растворяют одну часть эфира; является хорошим растворителем жирных масел.

ИЗОАМИЛОВЫЙ ЭФИР МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ $C_6H_{12}O_2$



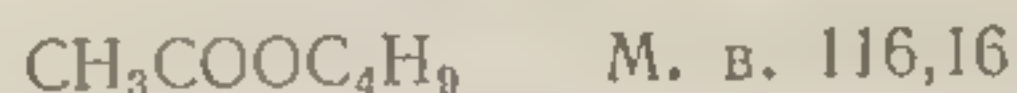
Жидкость; т. кип. 123° ; $d^{20}_4=0,8750$; растворимость и растворяющая способность близки к свойствам этилового эфира.

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, ЭТИЛАЦЕТАТ $C_4H_8O_2$



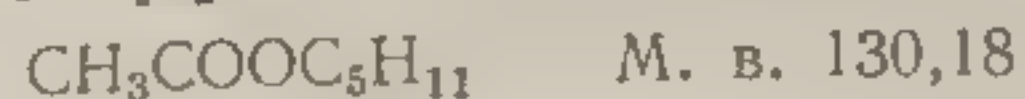
Этиловый эфир уксусной кислоты представляет собой бесцветную прозрачную легко воспламеняющуюся жидкость со своеобразным освежающим запахом; т. кип. 77° ; $d^{20}_4=0,9010$; $n^{20}_D=1,3726$. 1 часть эфира растворяется в 17 частях воды и 1 часть воды—в 28 частях уксусного эфира. Он смешивается во всех отношениях со спиртом и этиловым эфиром. Представляет собой прекрасный растворитель многих органических веществ, нитроцеллюлоз, жиров и масел, разнообразных смол, восков и т. д.

БУТИЛОВЫЙ ЭФИР УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, БУТИЛАЦЕТАТ $C_6H_{12}O_2$



n-Бутилацетат, нейтральная бесцветная жидкость с приятным запахом; т. кип. $120,9^\circ$; $d^{20}_4=0,879$; не смешивается с водой, но смешивается со многими органическими растворителями, обладает прекрасной растворяющей способностью в отношении жиров и масел, нитроцеллюлоз, целлулоида и многих смол. Изобутилацетат, бесцветная жидкость с фруктовым запахом; т. кип. 118° ; $d^{20}_4=0,8711$; с водой не смешивается, по растворимости и растворяющей способности подобен *n*-бутилацетату.

ИЗОАМИЛОВЫЙ ЭФИР УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, АМИЛАЦЕТАТ $C_7H_{14}O_2$



Бесцветная жидкость с фруктовым запахом; т. кип. 142° ; $d^{20}_4=0,8708$; $n^{20}_D=1,4040$ (чистый), 1,3850—1,4150 (товарный продукт). Основной растворитель в лаковой промышленности.

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ $C_9H_{10}O_2$



Бесцветная жидкость с характерным запахом; т. кип. $211,7—211,9^\circ$; $d^{15}_4=1,0509$; $n^{15}_D=1,5079$. Этиловый эфир в отличие от метилового не дает кристаллического соединения с фосфорной кислотой.

К 2—3 мл реактива прибавляют несколько сантиграммов испытуемого эфира и нагревают смесь на водяной бане. Примерно через 10 мин. появляется яркая красная окраска [261].

Обе эти реакции не являются специфичными для *p*-оксибензойной кислоты и ее эфиров, так как ее дают и другие соединения фенольного характера, например салициловый альдегид и ванилин. Однако имеется одна особенность, позволяющая отличить эфиры *p*-оксибензойной кислоты; окраска при встряхивании с эфиром переходит ■ эфирный слой, окрашивая его ■ фиолетовый цвет.

Открытие эфиров *p*-оксибензойной кислоты в продуктах питания, их выделение и идентификация сопряжены с некоторыми трудностями. В литературе имеется описание методов исследования пищевых продуктов, как содержащих, так и не содержащих жиров ■ эмульгированных продуктов, на присутствие эфиров *p*-оксибензойной кислоты [259]. Там же приведен и колориметрический метод количественного определения, основанный на реакции с реактивом Милона. Малые количества эфиров *p*-оксибензойной кислоты выделяют из смесей сублимацией ■ затем идентифицируют по температуре плавления, определяемой под микроскопом [262].

Описание открытия и идентификации некоторых нипазэфиров, присутствующих в виде смесей (нипакомбин), при помощи микроопределения показателя преломления см. [263].

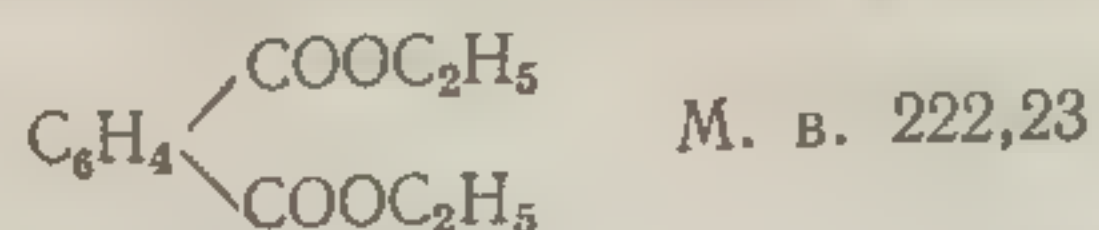
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

При действии брома на *p*-оксибензойную кислоту образуется трибромфенол, причем замещается карбоксильная группа. Этерифицированная карбоксильная группа не способна к замещению бромом, поэтому эфиры дают только дибромпроизводные. Для эфиров *p*-оксибензойной кислоты существуют два пути бромирования; или ■ виде эфира или в виде свободной кислоты после предварительного омыления. Обнаружено, что непосредственное бромирование эфиров не всегда дает удовлетворительные результаты, между тем как результаты бромирования кислоты точны во всех случаях.

Х о д о п р е д е л е н и я [264]. Величина навески эфира *p*-оксибензойной кислоты, применяемой для определения, зависит от величины молекулярного веса. Этиловый эфир берется ■ количестве 0,1 г, пропиловый—0,1—0,12 г и бензиловый—0,15 г. Если бромирование будет проводиться со свободной кислотой, эфир предварительно омыляют. Навеску помещают в коническую колбу и нагревают в течение 15 мин. на водяной бане с 10 мл 1,0 н. едкого натра. После охлаждения вливают 50,0 мл 0,1 н. раствора бромата калия и вносят 3—5 г твердого бромида калия; когда последний растворится, вливают 10 мл разбавленной соляной кислоты. Смесь оставляют стоять в закрытой колбе в течение 15 мин., приливают раствор 1 г иодида калия в 5 г воды и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата. Иногда объемистый осадок трибромфенола упорно удерживает остатки иода. В таких случаях целесообразно в конце титрования прибавить несколько миллилитров хлороформа.

1 мл 0,1 н. раствора бромата калия соответствует 0,002536 г метилового эфира *p*-оксибензойной кислоты (м. в. 152,14), 0,00277 г этилового эфира (м. в. 166,17), 0,003003 г пропилового эфира (м. в. 180,2) и 0,003804 г бензилового эфира (м. в. 228,23).

При анализе натриевых производных эфиров *p*-оксибензойной кислоты, жадно поглощающих влагу из воздуха, навеску эфира (около 1—1,5 г) берут в закрытом стаканчике, затем растворяют в 10 мл 50-процентного метилового спирта и переносят количественно в мерную колбу емкостью 100 мл, доливают водой до метки и хорошо перемешивают. Для анализа, описанного выше, применяют 10 мл полученного раствора.

ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР *o*-ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ $C_{12}H_{14}O_4$ 

Диэтиловый эфир *o*-фталевой кислоты представляет собой бесцветную жидкость; т. кип. 298° ; $d^{20}=1,118$; в воде не растворяется, смешивается со всеми обычными органическими растворителями.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Диэтиловый эфир *o*-фталевой кислоты дает при выпаривании на водяной бане со спиртовым раствором едкого кали игольчатые кристаллы фталата калия, напоминающие по внешнему виду шелк, настолько характерные, что их можно распознать даже в количествах около 2 мг.

б) В различных спиртовых растворах, как-то ликерах, растворах эфирных масел, духах и так далее, диэтиловый эфир *o*-фталевой кислоты можно обнаружить по фиолетово-красной окраске, которую он дает с пирогаллолом в присутствии серной кислоты.

в) Последняя реакция, как показали многочисленные исследования, не отличается большой достоверностью и недостаточно чувствительна. Поэтому для открытия эфиров *o*-фталевой кислоты отдается предпочтение реакции образования флуоресцеина, протекающей в соответствующих условиях при действии резорцина на эфир фталевой кислоты [265]. 10 мл испытуемой жидкости выпаривают на водяной бане досуха с достаточным количеством 10-процентного раствора едкого натра; затем к остатку прибавляют 0,5 мл 5-процентного раствора резорцина и выпаривают вторично. К еще теплomu сухому остатку приливают несколько капель концентрированной серной кислоты и по охлаждении 10 мл воды, переносят раствор в пробирку и приливают 10-процентный раствор едкого натра до щелочной реакции. В зависимости от количества эфира фталевой кислоты в растворе появляется желтовато-зеленая или зеленая флуоресценция. Чувствительность реакции 0,2 мг. Можно поступать и иначе: сначала растворить продукт реакции в 0,5 л воды и затем нейтрализовать аммиаком [266].

При исследовании эфирных масел реакция образования флуоресцеина имеет ограниченное применение, так как она непригодна прежде всего для всех эфирных масел, содержащих фенолы, например для гвоздичного [267].

Реакция образования фенолфталейна [268].

Вместо резорциновой пробы для открытия эфиров фталевой кислоты можно использовать реакцию образования фенолфталейна. Испытуемый раствор выпаривают досуха и смешивают после охлаждения с равным количеством фенола; часть этой смеси обрабатывают 5—6 каплями концентрированной серной кислоты и нагревают в течение 3—5 мин. до 160° . По охлаждении к сплаву приливают 1 мл воды, подщелачивают раствором едкого натра и разбавляют водой. Красная окраска, исчезающая при подкислении и снова появляющаяся после добавления щелочи, указывает на присутствие фенолфталейна, а таким образом и эфира фталевой кислоты в испытуемой пробе. Эфирные масла фальсифицируются эфирами различных двухосновных кислот. Чтобы доказать присутствие именно диэтилового эфира *o*-фталевой кислоты, предложены следующие реакции [269].

Как эфиры фталевой кислоты, так и янтарной кислоты дают при нагревании с сульфатом калия соответствующие ангидриды. Но в то время как фталевый ангидрид образует с фенолами фенолфталейн и флуоресцеин, янтарный ангидрид—лишь неокрашенные продукты. Далее эфиры фталевой кислоты превращаются при действии α -метилхинолина в желтый хинофталон, ангидрид янтарной кислоты и в этом случае дает бесцветные вещества. Фталевый ангидрид при нагревании с известью дает дифенил и бензол, с цинковой пылью—жел-

тый сублимат
трисульфида
изатиновой ре

Амиды к

При нагр
слотой и умер
с большим т
Во мног
тистой кисло

Аминная гру
ствуют соли
зуются в во
соли. О моч
замещенные
характера.
себя произв
например,
с небольшо
образуя со

Все ам
цветные кри
кипения со

Форма
т. пл. 82° ;

Амиды
щих кисло
амида мож
малоновой

удаётся

К из
в избытк
меди, пе
сначала
причем с
ся. Напо
бромита
Опи
позволя
число),

Им

При дей
превра

тый сублимат дифталила, т. пл. 334°. Эфиры янтарной кислоты при действии трисульфида фосфора образуют тиофен, легко распознаваемый при помощи изатиновой реакции. Фталевый ангидрид этой реакции не дает.

АМИДЫ КИСЛОТ, ГИДРОКСАМОВЫЕ КИСЛОТЫ И НИТРИЛЫ

Амиды кислот характеризуются присутствием функциональной группы



При нагревании с растворами щелочей, концентрированной соляной кислотой и умеренно разбавленной серной кислотой амиды гидролизуются, иногда с большим трудом, и дают соответствующие кислоты.

Во многих случаях амиды удается превратить в кислоты, действуя азотистой кислотой (нитрит натрия + серная кислота):

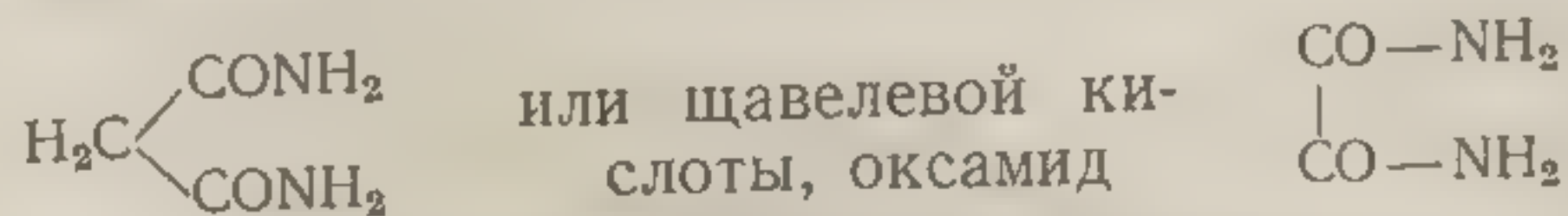


Аминная группа амидов кислот почти не имеет основных свойств. Хотя и существуют соли амидов с сильными кислотами, однако они полностью гидролизуются в воде. Только мочевины, диамид угольной кислоты, дают устойчивые соли. О мочеvine и ее производных см. стр. 339. Наоборот, известны металлозамещенные амиды кислот, но в них связь металла с амидом не имеет ионного характера. Среди таких металлозамещенных особое внимание обращают на себя производные ртути, получаемые при действии на амиды окиси ртути. Так, например, для получения ртутизамещенного ацетамида последний нагревают с небольшим количеством окиси ртути; окись ртути постепенно растворяется, образуя соединение состава $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Hg}$.

Все амиды кислот, за исключением формамида, представляют собой бесцветные кристаллические вещества. Их температуры кипения выше температур кипения соответствующих кислот.

Формамид HCONH_2 , т. пл. 2,2°; т. кип. 105° при 11 мм; ацетамид CH_3CONH_2 , т. пл. 82°; т. кип. 221°; бензамид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$, т. пл. 128°.

Амиды открывают и характеризуют после гидролиза в виде соответствующих кислот. Если гидролиз производится в щелочном растворе, то присутствие амида можно обнаружить по выделению аммиака. Диамиды, например диамид малоновой



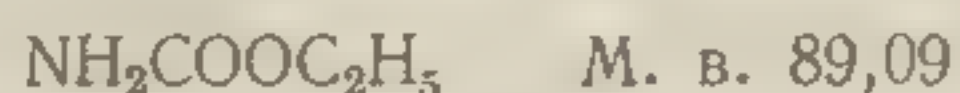
удается обнаружить при помощи биуретовой реакции.

К измельченной в порошок пробе или к ее водному раствору приливают избыток щелочи и затем по каплям весьма разбавленный раствор сульфата меди, перемешивая после прибавления каждой капли; раствор окрашивается сначала в розовый, затем в фиолетовый и наконец в сине-фиолетовый цвет, причем осадок окиси меди, выпадающий вначале, постепенно опять растворяется. Напомним здесь также о расщеплении амидов кислот при действии гипобромита (реакция Гофмана).

Описание метода количественного определения амидов жирных кислот, позволяющего определить как кислотный, так и основной компонент (амидное число), см. [270].

Имиды кислот $\text{R} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} \text{NH}$ гидролизуются иногда с большим трудом.

При действии концентрированного раствора аммиака имида уже на холоду превращаются в трудно растворимые диамиды.

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР КАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ. УРЕТАН $C_3H_7O_2N$ 

Уретан представляет собой твердое вещество, кристаллизующееся в виде бесцветных листочков, имеет охлаждающий соленый вкус; т. пл. 50° ; т. кип. 180° ; 1 часть уретана растворяется в 1 части воды, 0,6 части спирта, 1,0 части эфира и 1,5 части хлороформа.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

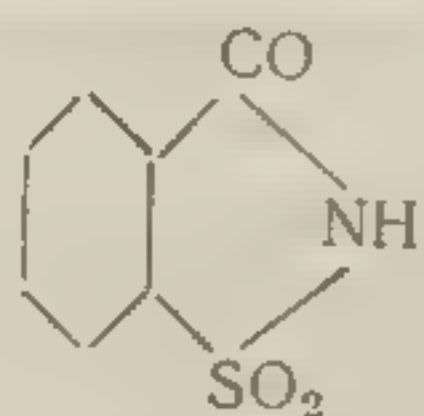
а) При нагревании 1 части уретана в 4 частях концентрированной серной кислоты выделяется углекислота. Эфирная группа уретана гидролизуется под действием серной кислоты и карбаминовая кислота далее распадается на аммиак, точнее, сульфат аммония, и углекислоту.

б) При нагревании уретана с раствором едкого натра выделяется аммиак.

в) Уретан дает иодоформную реакцию [271]. 5 мл водного раствора уретана (1 : 9) нагревают с карбонатом натрия и раствором иода; после охлаждения выпадает осадок иодоформа.

г) Реакция с диазораствором. Уретан в количестве 0,05—0,1 г растворяют в смеси, составленной из 4 мл раствора сульфаниловой кислоты (0,1 г сульфаниловой кислоты, 15 мл воды и 5 мл 5,0 н. раствора соляной кислоты) и 1 мл 0,7-процентного раствора нитрита натрия, смесь подщелачивают раствором едкого натра и нагревают; появляется красная окраска.

Описание других цветных реакций уретана см. [271].

ИМИД СУЛЬФОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ, САХАРИН $C_7H_5O_3NS$ 

М. в. 183,18

Сахарин кристаллизуется из воды в виде ромбических листочков, из спирта—в виде крупных призм, т. пл. $227—228^\circ$; сублимируется без разложения при 200° и остаточном давлении 0,5 мм. 1 часть сахараина растворяется в 400 частях воды при 15° и в 28 частях при 100° ; хорошо растворяется в спирте и эфире, растворим в хлороформе и нерастворим в бензоле. Кроме того, сахарин растворяется в растворах едкого кали и натра и растворе аммиака, образуя соответствующие соли. Сахарин в 50 раз слаще тростникового сахара, но обладает своеобразным привкусом. При нагревании с едким натром до 250° дает салициловую кислоту.

Известны многочисленные соли сахараина как с неорганическими, так и органическими основаниями; часть этих солей хорошо кристаллизуется. Наиболее известна натриевая соль $C_7H_4O_3NSNa \cdot 2H_2O$, кристаллизующаяся в виде крупных табличек, очень хорошо растворяющаяся в воде, с трудом—в холодном спирте. Известна также и серебряная соль $C_7H_4O_3NSAg$, кристаллизующаяся из горячей воды в виде тонких игл, плохо растворяющаяся даже в кипящей воде. Аммониевая соль, называемая также сукрамин, $C_7H_4O_3NS(NH_4)$, белые кристаллы, т. пл. около 150° , легко растворима в воде, метиловом и этиловом спиртах, нерастворима в других органических растворителях.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Открытие серы производится обычным методом Лассеня (стр. 11) или Гофмана (стр. 313).

б) Открытие серы в виде серной кислоты. 0,1 г сахараина смешивают в фарфоровом тигле с 0,6 г кальцинированной соды и 0,1 г нитрата калия и

сплавляют. Плав выщелачивают 10 мл воды и подкисляют азотной кислотой. При действии раствора нитрата бария выпадает осадок сульфата бария.

в) *Открытие в виде салициловой кислоты.* 0,1 г сахараина обрабатывают в фарфоровой чашке раствором едкого натра и выпаривают досуха. Остаток нагревают в течение 30 мин. на масляной бане до 210—220°. По охлаждении подкисляют разбавленной серной кислотой, извлекают эфиром, остаток после удаления эфира растворяют в воде и в присутствии салициловой кислоты доказывают при помощи цветной реакции с раствором хлорида железа (III). Превращение сахараина в салициловую кислоту протекает только при действии едкого натра, но отнюдь не едкого кали.

г) К раствору сахараина приливают несколько капель реактива Цвиккера (смесь 40 мл 10-процентного раствора сульфата меди, 10 мл пиридина и 50 мл воды); выпадает синий осадок в виде гексагональных листочков ■ призм или в виде игольчатых кристаллов; этот осадок может быть извлечен хлороформом, который окрашивается ■ синий цвет. Форма кристаллов зависит от концентрации сахараина в испытуемом растворе. Игольчатые кристаллы отвечают соединению состава $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{сахарин})_2$. Натриевую соль сахараина превращают предварительно в сахарин, обрабатывая ее соляной кислотой и извлекая сахарин эфиром [272].

д) *Реакция с раствором иода в иодиде калия* [273]. При действии на раствор сахараина или его натриевой соли капли раствора иода в растворе иодида калия образуются красивые темные иголки или волоски, обладающие слабым дихроизмом. Иногда появляются и кристаллы ■ виде коричневых квадратов.

Об открытии дульцина в сахараине см. на стр. 348.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

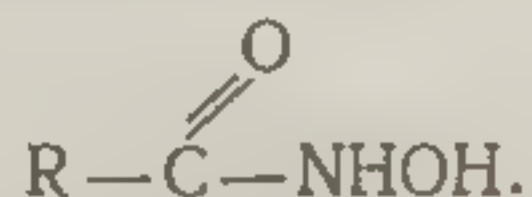
Прямое определение сахараина в виде металлической соли неточно. Хотя и было предложено осаждать сахарин ■ виде серебряной соли, однако это осаждение не бывает количественным. Согласно наблюдениям автора, сахарин дает нерастворимый осадок с нитроном, но и эта реакция непригодна для точного определения, так как выход составляет лишь 90% от взятого сахараина.

Отщепление серной кислоты. Смесь сахараина с кальцинированной содой вносят возможно маленькими порциями в расплавленную смесь равных частей нитрата натрия ■ кальцинированной соды. Плав, как и при качественном открытии, выщелачивают водой, подкисляют азотной кислотой и осаждают серную кислоту нитратом бария. 1 г сульфата бария соответствует 0,7857 г сахараина. Серную кислоту, полученную при плавлении, можно как нашел автор, определять объемным путем в виде соли бензида, если только предварительно удалить небольшие количества азотистой кислоты, образующиеся во время плавления.

Отщепление аммиака. 0,2 г сахараина нагревают в круглодонной колбе с обратным холодильником до кипения с 20 мл 20-процентной серной кислоты. Аммиак после добавления соответствующего количества едкого натра отгоняют обычным путем, улавливая 0,1 н. раствором серной кислоты, ■ вычисляют его количество на основании расхода серной кислоты. Количество сахараина равняется весу выделенного аммиака, умноженному на 10,755. Этот метод можно применять только тогда, когда ■ исследуемом веществе отсутствуют соли аммония. В противном случае их содержание определяют в отдельной пробе, отгоняя аммиак в присутствии окиси магния. Найденное количество аммиака вычитают из количества, полученного при определении сахараина. Но метод, конечно, становится совершенно непригодным, если в испытуемой смеси помимо сахараина присутствуют соединения, отщепляющие аммиак при нагревании с серной кислотой.

Разделение сахара и дульцина [274]. Сахарин превращают в кальциевую или магниевую соль и после выпаривания пробы досуха дульцин извлекают ацетоном.

ГИДРОКСАМОВЫЕ КИСЛОТЫ



Простые алифатические гидроксамовые кислоты в отличие от ароматических имеют нейтральную реакцию. Это обстоятельство следует принимать во внимание при исследовании гидроксамовых кислот. Для них особенно характерна способность давать при действии ацетата меди зеленые нерастворимые медные соли и окрашиваться в интенсивный красный цвет при действии хлорида железа (III). Красная окраска исчезает после добавления концентрированной серной кислоты и снова появляется при разбавлении.

НИТРИЛЫ

Нитрилы $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ в отличие от изонитрилов не имеют неприятного запаха и, как правило, обладают более слабыми токсическими свойствами. Многие из них являются жидкими веществами и лишь высокомолекулярные нитрилы—твердые вещества; их растворимость в воде уменьшается по мере возрастания молекулярного веса. Многие нитрилы, например ацетонитрил, представляют собой хорошие растворители солей. Соли в таких растворителях бывают сильно диссоциированы и хорошо проводят электрический ток.

Нитрилы гидролизуются как щелочами, так и кислотами, образуя аммиак и соответствующую кислоту. Омыление в мягких условиях дает в основном амид кислоты. Нитрилы—весьма реакционноспособные соединения; они вступают в реакцию со многими веществами.

Изонитрилы—также высокореакционные соединения—при действии минеральных кислот расщепляются на муравьиную кислоту и первичный амин. Отличить нитрилы от изонитрилов удастся по отношению этих веществ к цианиду серебра, которое растворяется с выделением тепла в жидких изонитрилах, в то время как нитрилы на него вообще не действуют.

Цианистый водород (синильная кислота) представляет собой простейший нитрил, а именно нитрил муравьиной кислоты HCN . Но во многих реакциях цианистый водород ведет себя как изонитрил $\text{HN}=\text{C}$. Открытие и количественное определение этого важного соединения исчерпывающим образом излагается в руководствах по анализу неорганических соединений и здесь приводиться не будет.

Ацетонитрил CH_3CN , т. кип. $81,6^\circ$; бензилцианид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$, т. кип. 233° ; нитрил миндальной кислоты, циангидрин бензойного альдегида $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONCN}$, т. пл. 22° ; т. кип. 170° (с разложением).

ЛАКТОНЫ

Лактоны, являющиеся внутренними эфирами γ - и δ -оксикислот, разделяются на γ - и δ -лактоны. Они омыляются подобно сложным эфирам, причем легкость омыления может быть самой различной. Наиболее надежным средством для омыления можно считать раствор едкого кали в метиловом спирте. Выделение свободной кислоты не всегда является легкой задачей, так как оксикислоты часто очень легко превращаются обратно в лактоны. Омыление титрованным 0,1 или 0,5 н. раствором щелочи позволяет установить молекулярный вес оксикислот (см. стр. 216). Большие затруднения представляет

анализ фенол
рует с едким
При исс
ную оксикисл
ное метокси
метоксилакт
ство израсх
веса кислот

Бутиро
ся с водой,
и восстанав.

ЛА

Кумари
ромбическ
сом; т. пл.
ным паром
в горячей,
и ацетоне.
При нагре
в о-кумаро
ма кумари
Кумар
рокумарин
т. пл. 181

а) Пр
ной кисло
бытке щел
ресценция
[275].

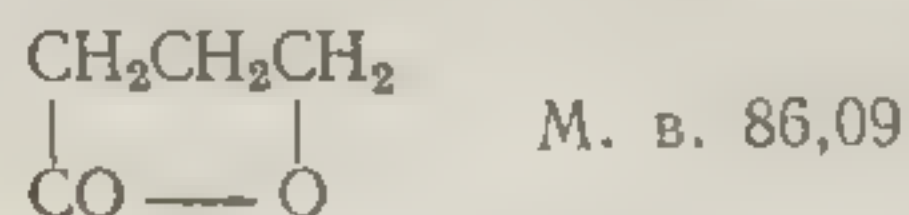
б) К
раствора
при встря
нагреван
талличес
исследов
ровато-ск

в) Н
серной к
щую в с
изменяю
зор каче

анализ фенол-карбоновых кислот, так как фенольный гидроксил также реагирует с едким кали.

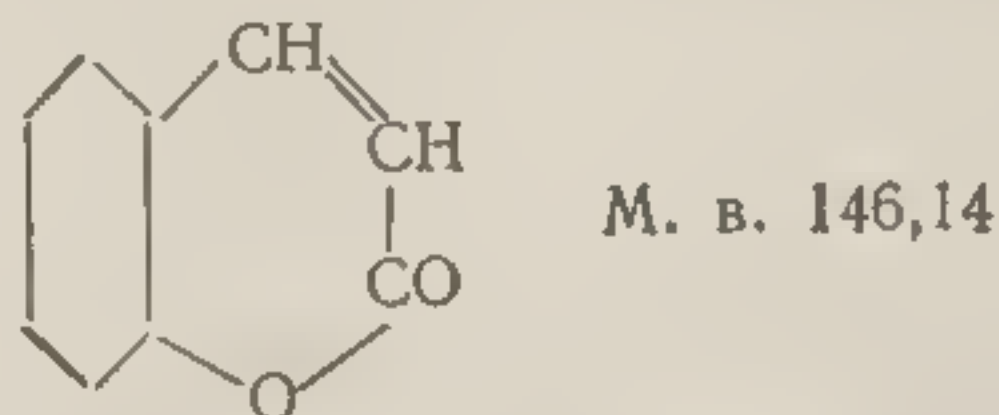
При исследовании ароматических оксилактонов, когда выделить свободную оксикислоту не удастся, в некоторых случаях может помочь предварительное метоксилирование фенольной группы при помощи диазометана, после чего метоксилактон омыляют титрованным раствором щелочи, определяют количество израсходованного едкого кали и вычисляют величину молекулярного веса кислоты.

БУТИРОЛАКТОН $C_4H_6O_2$



Бутиролактон—бесцветная жидкость; т. кип. 206° , $d^{15}_4 = 1,1286$; смешивается с водой, хорошо растворяется в спирте и эфире, летуч с водяным паром и восстанавливает соли серебра.

ЛАКТОН *o*-ОКСИКОРИЧНОЙ [КИСЛОТЫ, КУМАРИН $C_9H_6O_2$]



Кумарин кристаллизуется в виде бесцветных блестящих листочков или ромбических столбиков, обладает приятным пряным запахом и горьким вкусом; т. пл. 70° ; т. кип. 299° ; $170,5^\circ$ при 200 мм; сублимируется и летуч с водяным паром. Очень плохо растворяется в холодной воде и значительно легче в горячей, легко растворим в спирте, эфире, хлороформе, петролейном эфире и ацетоне. Растворяется в растворах щелочей с желто-зеленоватой окраской. При нагревании с концентрированным раствором едкого кали превращается в *o*-кумаровую кислоту $\text{HO}C_6H_4\text{CH}=\text{CHCOOH}$, т. пл. 207° . При действии брома кумарин дает дибромид, плавящийся при 100° .

Кумарин при действии дымящей азотной кислоты превращается в 6-нитрокумарин, выпадающий из реакционной смеси после разбавления водой; т. пл. $181\text{—}185^\circ$.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Пробу кумарина нагревают с раствором резорцина в 80-процентной серной кислоте и по охлаждении разбавляют смесь водой. После добавления в избытке щелочи и нового разбавления водой появляется зеленовато-синяя флуоресценция, переходящая при дальнейшем очень сильном разбавлении в синюю [275].

б) К водному раствору кумарина прибавляют несколько капель 0,1 н. раствора иода, появляется хлопьевидный коричневый осадок, осаждающийся при встряхивании в виде серо-зеленой массы. Этот осадок растворяется при нагревании, а затем после охлаждения выпадает в виде темносинего осадка с металлическим блеском. Этот осадок состоит, как видно при микроскопическом исследовании, из плоских сростков кристаллов с сильным дихроизмом от серовато-синего до светложелтого.

в) Несколько сантиграммов кумарина растворяют в концентрированной серной кислоте и разбавляют водой. Кумарин дает красную окраску, переходящую в сиреневую, в то время как ванилин дает темную пурпурную окраску, изменяющуюся позднее в грязную серовато-зеленую [276]. Исчерпывающий обзор качественных реакций кумарина и его производных см. [277].

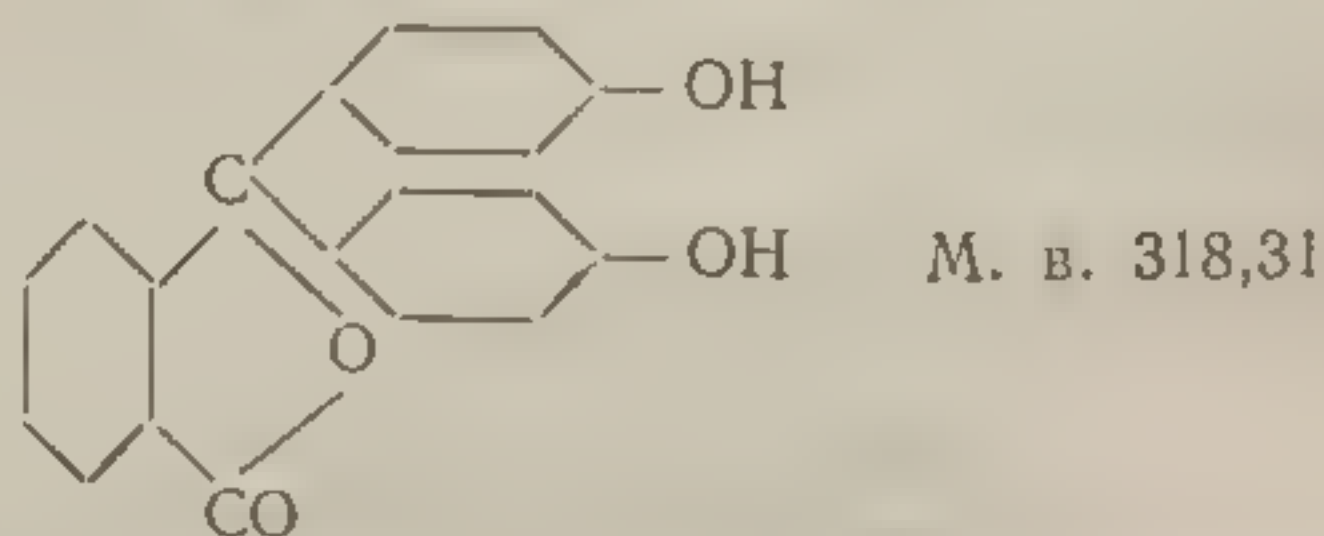
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КУМАРИНА И МЕЛИЛОТОВОЙ КИСЛОТЫ ■ ДОННИКЕ (MELILOTUS OFFICINALIS [278])

20 г измельченных в порошок воздушносухих листьев донника экстрагируют эфиром ■ приборе Сокслета в течение 12 час. После отгонки эфира ■ колбе остается густая темнозеленая масса. К остатку прибавляют 25 мл воды и нагревают с обратным холодильником до кипения в течение 5 мин. Полученный раствор фильтруют через маленький, смоченный водой фильтр (диаметром 7 мм), стараясь, чтобы твердые частицы оставались в колбе. Извлечение водой повторяют 4 раза. Водные вытяжки, в которых содержится весь кумарин, вся меллилотовая кислота и небольшое количество красящих веществ (раствор имеет светлозеленый цвет), нагревают до кипения ■ обрабатывают 20 мл кипящего 10-процентного раствора едкого кали или натра. По охлаждении щелочной раствор экстрагируют 3—4 раза эфиром (каждый раз по 50 мл). Водный раствор после извлечения эфиром становится почти бесцветным, а эфир окрашивается в зеленый цвет. Щелочной раствор подкисляют 20-процентным раствором серной кислоты до кислой реакции по конго, причем выделяются кумарин и меллилотовая кислота.

Чтобы отделить кумарин от меллилотовой кислоты, кислый раствор обрабатывают до щелочной реакции содой (образование натриевой соли меллилотовой кислоты), извлекают 4—5 раз эфиром и фильтруют эфирный раствор через маленький бумажный фильтр. Собранные вместе эфирные вытяжки выпаривают до небольшого объема, остаток переносят в маленький кристаллизатор (диаметром 7 см), а колбу обмывают 3—4 раза эфиром. Дают эфиру свободно испариться (кумарин при этом выкристаллизовывается на стенках кристаллизатора в виде характерных кристаллов), ставят кристаллизатор в эксикатор над серной кислотой до получения постоянного веса и затем остаток кумарина взвешивают.

После извлечения эфиром кумарина содовый раствор подкисляют 20-процентной серной кислотой и кислый водный раствор снова экстрагируют 3—4 раза эфиром (каждый раз по 50 мл). Эфирный раствор фильтруют через маленький фильтр ■ выпаривают до небольшого объема (5—10 мл). Дальнейшая переработка такая же, как и в случае кумарина. Меллилотовая кислота остается в виде кристаллического остатка с характерным медовым запахом. Описание метода количественного определения кумарина, кумариновой и меллилотовой кислот см. [279].

ФЕНОЛФТАЛЕИН $C_{20}H_{14}O_4$



Фенолфталейн представляет собой аморфный порошок или заостренные кристаллы триклинной системы, т. пл. 258° , плохо растворяется в воде, легко — в горячем спирте и ацетоне; аморфный препарат растворяется в эфире легко, кристаллический — значительно труднее. Фенолфталейн растворяется в щелочах, причем раствор окрашивается в красный цвет.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Фенолфталейн легко может быть обнаружен по красной окраске, которую он дает в растворах щелочей.

экстра-
эфир
25 мл
5 мин.
фильтр
Извле-
я весь
еществе
г 20 мл
дении
(0 мл).
а эфир
нтным
яются

обра-
лило-
через
ивают
(диа-
о ис-
лиза-
о над
взве-

про-
раза
ький
ера-
ется
ние
вой

ре
я

0

CC1=CC(OC(=O)C1)C(=O)C2=CC=CC=C2C

M. B. 246,29

д) *Открытие сантонина в измельченном растительном материале.* Около 10 мг исследуемого лекарственного порошка подвергают сублимации в течение 15—20 мин. при 135—140° [287]. Сублимат растирают с водой, оставляют

сохнуть на воздухе и промывают несколькими каплями петролейного эфира; остаток перекристаллизовывают из воды. Сантонин дает прямоугольные квадратные призмы с небольшой анизотропией или восьмигранные призмы. Добавление капли воды с ничтожным количеством иодистого водорода вызывает образование прямоугольных сильно анизотропных пластинок, обладающих дихроизмом, бесцветных или окрашенных от промежуточного светлофиолетового до коричневого цвета.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Определение в лекарственных препаратах. Официальный метод определения сантонина основан на извлечении его бензолом. При этом, однако, извлекается только сам сантонин, но не кальциевая соль сантонина, также присутствующая в растении. Вместе с сантонином в бензольный раствор переходят и сопутствующие ему смолы, мешающие кристаллизации сантонина. Поэтому предложен другой метод [288], согласно которому весь сантонин переводят под действием гидрата окиси кальция в хорошо растворимую в горячей воде кальциевую соль сантониновой кислоты; в этих случаях и раствор переходят лишь незначительные количества смол. Их удается отделить от сантонина, обрабатывая раствор последнего в каком-либо органическом растворителе разбавленным водным раствором щелочи, растворяющим смолы кислого характера, но не сантонин. 5,0 г головок или других цветочных частей растения (соответственно больше при малом содержании сантонина) измельчают, растирают в ступке с 1,0 г гашеной извести и затем кипятят в стакане или конической колбе в течение 10 мин. с 250 мл воды. Раствор фильтруют через фарфоровую воронку, промывая остаток горячей водой, взятой в таком количестве, чтобы объем всего фильтрата составлял приблизительно 500 мл. Горячий фильтрат переносят в делительную воронку и подкисляют 20 мл соляной кислоты ($d=1,12$). По охлаждении извлекают хлороформом, взятым последовательно в объеме 50, 30 и 20 мл, каждый раз энергично перемешивая. Хлороформные вытяжки фильтруют непосредственно в другую делительную воронку и обрабатывают приблизительно 4-процентным раствором едкого натра, взятым в количестве 50 мл. Хлороформный слой сливают, встряхивают с 0,1—0,2 г животного угля и фильтруют в коническую колбу емкостью 300 мл. Удаляют хлороформ на водяной бане; остаток растворяют в 1—2 мл спирта, добавляют к нему 100 мл кипящей воды, упаривают раствор до объема 50—70 мл и оставляют кристаллизоваться в холодном месте. Через 16—24 часа отфильтровывают, высушивают фильтр и колбу при 100—105°, растворяют кристаллический осадок в небольшом количестве хлороформа и выпаривают полученный раствор из взвешенной предварительно колбочки, остаток высушивают снова при 100—105°, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. В найденный вес сантонина вносят поправку на растворимость, которая равняется 0,0002 г на 1 мл фильтрата.

Вес сантонина, умноженный на 20, равняется процентному содержанию его в исходном сырье. Температура плавления полученного кристаллического осадка 168—170°. Применяемый для обесцвечивания животный уголь следует предварительно освободить от примесей, могущих растворяться в хлороформе. Предварительное растворение сантонина в небольшом количестве спирта облегчает дальнейший переход его в водный раствор. Этот спирт полностью удаляется при кипячении раствора. Выпаривание рекомендуется вести в присутствии фарфоровых кипятильных шариков.

Объемный метод. Сантонин как лактон может быть определен методом нейтрализации в присутствии фенолфталеина. Подробности определения см. [289]. Об определении сантонина в фармацевтических препаратах см. также [290]. Описание хроматографического метода определения сантонина см. [291].

АЛЬДЕГИДО- И КЕТОКИСЛОТЫ

Альдегидо- и кетокислоты дают все реакции, свойственные как карбоксильной, так и альдегидной или кетонной группам, т. е. они могут образовывать сложные эфиры, амиды, оксимы, гидразоны и т. д. Известный интерес представляет анализ некоторых альдегидо- и кетокислот, играющих роль в физиологических процессах.

ГЛИОКСИЛОВАЯ КИСЛОТА $C_2H_2O_3$

$CHO-COOH$ М. в. 74,04

Глиоксиловая кислота при выпаривании ее водного раствора выделяется в виде сиропообразной жидкости, которая при хранении над серной кислотой кристаллизуется в виде ромбических призм, содержащих одну молекулу воды.

Глиоксиловая кислота дает с фенилгидразином два изомерных фенилгидразона, из которых α -гидразон спекается при температуре около 138° и затем плавится с разложением при $142-143^\circ$; β -гидразон спекается при 125° и затем при дальнейшем нагревании разлагается. Приготовление раствора глиоксиловой кислоты для аналитических целей описано на стр. 282.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Глиоксиловая кислота дает с индолом в присутствии концентрированной серной кислоты красную окраску [292]. Подобную окраску дают и другие альдегиды, причем не только с самим индолом, но и с его производными и некоторыми белками, но в этих случаях необходимо присутствие нитритов.

б) К одной капле раствора, исследуемого на присутствие глиоксиловой кислоты, прибавляют небольшое количество твердой пирогаллокарбоновой кислоты ($OH : OH : OH : COOH = 1 : 2 : 3 : 4$) и приливают при сильном охлаждении по каплям концентрированную серную кислоту (0,5—0,75 мл). В присутствии глиоксиловой кислоты после получасового нагревания до 40° появляется синяя окраска. Предел чувствительности 1 γ . Эта реакция характерна именно для глиоксиловой кислоты [65].

в) Реакция с аминоксантином [293]. Глиоксиловая кислота дает с гуанидином производное состава $NH_2C(=NH)NHN=CHCOOH$, которое выпадает после 24-часового стояния из смеси ацетата гуанидина и глиоксиловой кислоты в виде бесцветных ромбоэдрических кристаллов, нерастворимых в воде и спирте.

г) Глиоксиловая кислота дает производное с димедоном [294]. Бариевую соль глиоксиловой кислоты вносят в разбавленную соляную кислоту и добавляют несколько миллилитров раствора, приготовленного из 4,0 г димедона в 30 мл 30-процентного спирта. Димедон глиоксиловой кислоты выпадает в виде сросшихся толстых игл, т. пл. 208° . При этой температуре димедон теряет воду и превращается в ангидрид, который тотчас же застывает и затем снова плавится при $233-234^\circ$.

ПИРОВИНОГРАДНАЯ КИСЛОТА $C_3H_4O_3$

$CH_3CO-COOH$ М. в. 88,06

Пировиноградная кислота—бесцветная жидкость с запахом, напоминающим уксусную кислоту; чистая пировиноградная кислота застывает в кристаллическую массу при $13-14^\circ$; кипит при обычном давлении, почти не разлагаясь, при 165° . Разлагается на уксусный альдегид и углекислоту при нагревании в запаянной трубке с серной кислотой, а также в водном растворе под влиянием дрожжей.

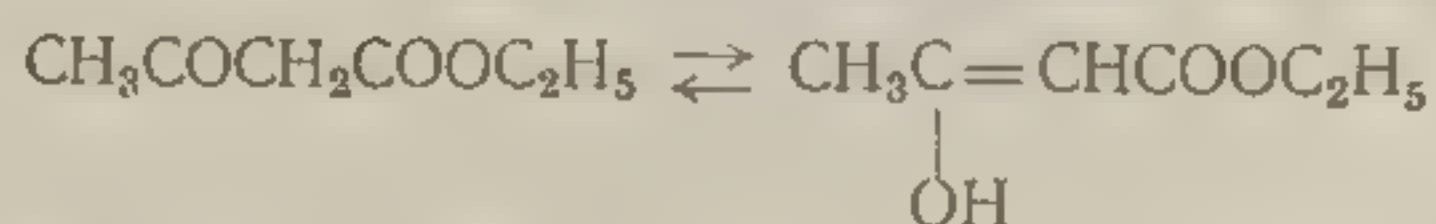
КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Каплю раствора пировиноградной кислоты приливают к 10 каплям раствора 0,05 г α - или β -нафтола в 1 мл серной кислоты и осторожно подогревают. α -Нафтол дает в присутствии пировиноградной кислоты окраску различных тонов от красного до синего, изменяющуюся после разбавления водой или спиртом в желтую. β -Нафтол дает на холоду желтую, при нагревании оранжевую окраску, не изменяющуюся после разбавления [295].

АЦЕТОУКСУСНАЯ КИСЛОТА $C_4H_6O_3$ 

Свободная ацетоуксусная кислота представляет собой гигроскопичную сиропообразную жидкость, которая разлагается при нагревании ниже 100° на ацетон и углекислоту.

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР АЦЕТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ,

АЦЕТОУКСУСНЫЙ ЭФИР $C_6H_{10}O_3$ 

М. в. 130,14

Ацетоуксусный эфир—жидкость с приятным фруктовым запахом; т. пл. -44° ; т. кип. 180° ; $d^{25}_4=1,021$; состоит на 92,5% из кетоформы и на 7,5% из энольной формы. В растворах соотношение между обеими формами зависит от природы растворителя. Содержание энла удается определить достаточно точно титрованием раствором брома по К. Мейеру [296].

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Ацетоуксусная кислота и ее эфир имеют два водорода, способных замещаться на металлы; особенно характерным для ацетоуксусного эфира является образование медного производного.

Реакция с хлоридом железа (III). Водный или спиртовой раствор ацетоуксусной кислоты или ее эфира обрабатывают разбавленным раствором хлорида железа (III); тотчас же появляется яркая красная окраска. Предполагается, что при этой реакции образуется хлорсодержащее железное производное ацетоуксусного эфира [297].

Реакция с нитропруссидом натрия. К щелочному раствору ацетоуксусного эфира приливают раствор нитропрусида натрия; появляется красная окраска.

Реакция с щелочным раствором пикриновой кислоты. К спиртовому раствору ацетоуксусного эфира приливают спиртовые растворы пикриновой кислоты и щелочи; смесь окрашивается в красный цвет.

Реакция с бромом. К водному раствору ацетоуксусного эфира прибавляют несколько капель раствора хлорида окисного железа (красная окраска) и затем довольно быстро по каплям—разбавленную бромную воду. После добавления определенного количества бромной воды красная окраска исчезает. Если в этот момент закончить прибавление брома, то при дальнейшем стоянии реакционная смесь снова окрашивается в красный цвет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hantzsch A., Z. Elektrochem. angew. phys. Chem., 29, 221 (1923).
2. Winkler L. W., Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemischen Laboratorium, Stuttgart, 1931.
3. Elsner E., Pharmazie, 3, 401 (1948).
4. Kitchum D., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 273 (1946); ref. Zbl., 11, 156 (1947).

5. Grün A.
6. Bertram
7. Polenski
8. Jean F.
9. Klostz
10. Heintz
11. Kuhlma
12. Grossfe
13. Grossfe
14. Wiegner
15. Behrens
16. Miereme
17. Grossfe
18. Knetem
19. Krauss
20. Masdie
21. Commar
22. Denigè
23. Commandu
24. Rosent
25. Кульбе
26. Brand
27. Franze
28. Auerba
29. Уткин
30. Oberha
31. Stamm
32. Rupp
33. Joseph
34. Mäder
35. Poethl
36. Szeler
37. Oberh
38. Rupp
39. Bacon
40. Hayde
41. Krüger
42. Krüger
43. Rosen
44. Feigl
45. Munn
46. Pickel
47. McN
48. Mugd
49. Boni
50. Baum
51. McN
52. Deni
53. Ekke
54. Sand
55. Schu
56. Deni
57. Den
20. К. Бау

5. Grün A., Janko, Z. deutsch. Öl- und Fettind., 1922 (No 35, 36).
6. Bertram S. H., Z. deutsch. Öl- und Fettind., 1925, 743.
7. Polenske E., Arb. Reichsgesund.-Amt, 20, 545 (1904); Z. Unters. Nahrungsmittel., 7, 273 (1904).
8. Jean F., Ann. chim. anal. appl., 8, 441 (1903).
9. Klostermann M., Quast H., Z. Unters. Lebensmittel, 54, 297 (1927).
10. Heintz, Ann., 92, 295 (1854); J. pr. Chem., (1) 66, 1 (1855).
11. Kuhlmann J., Grossfeld J., Z. Unters. Lebensmittel, 51, 31 (1926).
12. Grossfeld J., Z. Unters. Lebensmittel, 64, 433 (1932); 70, 459 (1935); 76, 340 (1938).
13. Grossfeld J., Z. Unters. Lebensmittel, 55, 354 (1928).
14. Wiegner G., Magasanik J., Mitt. Lebensmittelunters. Hyg., 10, 156 (1919); Z. analyt. Chem., 89, 392 (1932).
15. Behrens W. U., Z. angew. Chem., 39, 1350 (1926); Z. analyt. Chem., 89, 394 (1932).
16. Mieremeister A., Battay F., Z. Unters. Lebensmittel, 61, 161 (1903); Z. analyt. Chem., 89, 470 (1932).
17. Grossfeld J., Battay F., Z. Unters. Lebensmittel, 62, 99 (1931); Z. analyt. Chem., 88, 65 (1932).
18. Knetemann A., Rec. trav. chim. Pays-Bas, 47, 950 (1928); Z. analyt. Chem., 82, 336 (1930).
19. Krauss F., Tampke H., Chemiker-Ztg., 45, 521 (1921).
20. Masdiera M., Z. analyt. Chem., 69, 138 (1926).
21. Commanducci, Z. analyt. Chem., 45, 535 (1906).
22. Denigès G., Bull. des trav. soc. pharm. de Bordeaux, 54, 154 (1912); Z. analyt. Chem., 51, 685 (1912).
23. Commanducci, Boll. chim. pharm., 57, 101 (1916); Z. analyt. Chem., 60, 424 (1921).
24. Rosenthaler L., Pharm. Acta Helv., 19, 209 (1944); ref. Zbl., I, 200 (1947).
25. Кульберг А. М., Иванова С. В., ЖАХ, 1, 311 (1946).
26. Brand K., Stroebe F., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 73, 289 (1932).
27. Franzen H., Egger F., J. prakt. Chem., 83, 323; Fincke H., Dtsch. Apotheker-Ztg., 1910, 727.
28. Auerbach F., Zeglin H., Z. phys. Chem., 103, 161, 178, 200 (1922); Z. analyt. Chem., 82, 264 (1930).
29. Уткин-Любовцов Л., Biochem. Z., 138, 205 (1923).
30. Oberhauser F., Hensinger W., Z. anorg. allg. Chem., 160, 366 (1927).
31. Stamm H., Z. angew. Chem., 47, 791 (1934).
32. Rupp E., Z. analyt. Chem., 45, 688 (1900).
33. Joseph A. F., Z. analyt. Chem., 51, 143 (1912).
34. Mäder H., Dtsch. Apotheker-Ztg., 27, 746 (1912).
35. Poethke W., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 86, 357 (1947).
36. Szelenyi G. v., Z. Unters. Lebensmittel, 63, 534 (1932).
37. Oberhauser F., Hensinger W., Z. anorg. allg. Chem., 160, 306 (1927).
38. Rupp E., Arch. Pharmaz., 243, 98 (1903); Z. analyt. Chem., 60, 269 (1921).
39. Bacon R. F., Z. analyt. Chem., 52, 54 (1913).
40. Hayden H. S., Chem. Age, 31, 196 (1934); Zbl., I, 116 (1935).
41. Krüger D., Tschirch E., Ber., 62, 2776 (1929).
42. Krüger D., Tschirch E., Mikrochem. Z., 7, 337 (1930).
43. Rosenthaler L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 74, 288 (1933).
44. Feigl, Chemistry and Industry, 57, 1161 (1938); ref. Z. analyt. Chem., 121, 134 (1941).
45. Munn W. F., Ind. Eng. Chem., 10, 550 (1918); Z. analyt. Chem., 60, 425 (1921).
46. Pickett O. A., Ind. Eng. Chem., 12, 570 (1920); Z. analyt. Chem., 64, 359 (1924).
47. McNair, Z. analyt. Chem., 27, 398 (1888).
48. Mugdan M., Wimmer J., Z. angew. Chem., 46, 117 (1933).
49. Bonifaci G., Z. analyt. Chem., 81, 332 (1930).
50. Baum F., Chemiker-Ztg., 51, 517 (1927).
51. McNair J. B., J. Am. Chem. Soc., 54, 3249 (1932); Z. analyt. Chem., 95, 88 (1933).
52. Denigès G., Ann. chim. anal. appl., 23, 27; Z. analyt. Chem., 60, 426 (1921).
53. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 72, 228 (1931).
54. Sander mann W. et al., Pharmazie, 3, 211 (1948).
55. Schulte K. E., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 86, 97 (1947).
56. Denigès G., Bull. trav. soc. pharm. Bordeaux, 51, 297 (1912); Z. analyt. Chem., 52, 696 (1913).
57. Denigès C., Bull. trav. soc. pharm. Bordeaux, 51, 249 (1912); Z. analyt. Chem., 51, 685 (1912); Leys, Compt. rend., 1901; Jonescu A., J. pharm. chim., 29, 523; Z. analyt. Chem., 51, 686 (1912); Fleury P., J. pharm. chim., 8 (VII), 460; Z. analyt. Chem., 53, 629 (1914).

58. Mohler, Bull. soc. chim. Fr., 3, 414 (1890); Halphen, J. pharm. chim., 28, 201 (1908); Grossfeld J., Z. Unters. Lebensmittel, 30, 271 (1915); Riffart H., Keller H., ibid., 68, 113 (1934).
59. Edwards M. W., Nanji H. R., Hassan M. K., Analyst, 62, 178 (1937), Zbl., I, 4402 (1937).
60. Brauer K., Chemiker-Ztg., 44, 494, 615 (1920); Kreiss F., ibid., 44, 615 (1920); Krauss F., Tampke H., ibid., 45, 521 (1921); Чернов Л. Г., Z. analyt. Chem., 63, 59 (1923).
61. Sacher J. F., Chemiker-Ztg., 39, 319 (1915); Farben-Ztg., 20, 1309.
62. Castiglioni, Z. analyt. Chem., 122, 28 (1941).
63. Бетгер, Качественный анализ, Госиздат, М.—Л., 1930, стр. 490.
64. Eegriwe E., Z. analyt. Chem., 89, 121 (1932).
65. Eegriwe E., Z. analyt. Chem., 100, 31 (1935).
66. Feigl F., Mikrochemie, 18, 272 (1935).
67. Rosenthaler L., Z. analyt. Chem., 61, 219 (1922).
68. Medicus-Poethke, Massanalyse, Leipzig, 1946, S. 145.
69. Gröger, Z. angew. Chem., 3, 356 (1890).
70. Bruhns G., Z. analyt. Chem., 55, 321 (1916).
71. Bau A., Chemiker-Ztg., 42, 425 (1918).
72. Abelmann A., Ber. pharm. Ges., 31, 130 (1931).
73. Kleemann, Ber., 19, 2030 (1886).
74. Willard H. H., Young Ph., J. Am. Chem. Soc., 52, 132 (1930).
75. Neuberg C., Z. physiol. Chem., 31, 574 (1901).
76. Oechsner de Coninck W., Z. analyt. Chem., 53, 629 (1914).
77. Makowka O., Riedels Berichte, 1908, 44; Z. analyt. Chem., 54, 479 (1915); Heide C., Steiner H., Z. Unters. Nahrungs. Genussm., 17, 291 ff. (1909); Z. analyt. Chem., 51, 446 (1912); Heide C., Schwenk E., ibid., 51, 628 (1912); Nuccorini R., Zaccagnini A., Z. analyt. Chem., 87, 151 (1932); Semichon L., Flanzky M., Ann. fals., 25, 416 (1932); Z. analyt. Chem., 95, 209 (1933).
78. Ripan R., Z. analyt. Chem., 85, 102 (1931).
79. Коренман И. М., Z. analyt. Chem., 93, 335 (1936).
80. Fletcher-Hopkins, J. Physiology, 35, 247 (1907).
81. Herzog, Monatsch., 22, 357 (1901).
82. Windisch K., Chemiker-Ztg., 11, Rep, 112 (1887).
83. Denigés G., Bull. soc. chim. Fr., (4) 5, 647 (1909); Z. analyt. Chem., 50, 189 (1911).
84. Brauer K., Chemiker-Ztg., 44, 394 (1920).
85. Tikkanen, Framaceut. Notisblad, № 54, 1927; Z. analyt. Chem., 94, 57 (1933).
86. Eegriwe E., Z. analyt. Chem., 95, 323 (1933).
87. Bornträger A., Z. analyt. Chem., 66, 430 (1925).
88. Hofmann K. A., Ber., 53, 2224 (1920); Z. analyt. Chem., 61, 82 (1922).
89. Ulzer F., Seidel H., Monatsh., 18, 138 (1897).
90. Hirsch-Kaufmann H., Z. physiol. Chem., 140, 25 (1924); Z. analyt. Chem., 73, 248 (1928).
91. Embden G., Z. physiol. Chem., 143, 297 (1925); Meyerhof O., ibid., 141, 316 (1924).
92. Lehnartz E., Z. physiol. Chem., 179, 1 (1928); Z. analyt. Chem., 77, 471 (1929); 91, 58 (1933).
93. Brehme Th., Brandy B., Biochem. Ztschr., 175, 348 (1926); Z. analyt. Chem., 73, 250 (1928).
94. MacLeod J. J. R., J. Labor. and Clin. Med., 7, 635 (1922); Z. analyt. Chem., 73, 251 (1928).
95. Freyka J., Všetěcka K., Publ. de la fac. des sciences de l'univ. Massaryk, 1925, p. 23; Z. analyt. Chem., 73, 252 (1928).
96. Meissner R., Biochem. Z., 68, 175 (1914); Z. analyt. Chem., 55, 76 (1915).
97. Schneyer J., Biochem. Z., 70, 294 (1915); Z. analyt. Chem., 55, 77 (1915).
98. Bellet A., Bull. soc. chim. Fr., (4) 13, 565 (1913); Z. analyt. Chem., 61, 349 (1922).
99. Mendel B., Goldscheider J., Biochem. Z., 164, 163 (1925); Z. analyt. Chem., 73, 253 (1928).
100. Fuchs H. J., Biochem. Z., 217, 405 (1930); Z. analyt. Chem., 83, 308 (1931).
101. Vas M., Láng A., Biochem. Z., 172, 428 (1926); Z. analyt. Chem., 73, 253 (1928).
102. Sluiter E., Klin. Wochenschr., 4, 1502 (1925); Z. analyt. Chem., 73, 254 (1928).
103. Mondschein J., Z. analyt. Chem., 52, 388 (1913).
104. Barral, Bull. soc. chim. Fr., (4) 11, 41 (1912); Dtsch. Apotheker-Ztg., 1912, 386.
105. Bruchhausen F., Apotheker-Ztg., 27, 9 (1912); Z. analyt. Chem., 53, 303 (1914).

106. Merl, Südd. Apotheker-Ztg., 1903, 624.
107. Liebermann, Ber., 7, 247, 806, 1098 (1874); Alé m n, Z. analyt. Chem., 17, 107 (1878).
108. Millon, Compt. rend., 28, 40 (1849); Pharmaz. Zentralhalle, Deutschl., 29, 286 (1888).
109. Klett, Z. analyt. Chem., 42, 458 (1903).
110. Riegler, Z. analyt. Chem., 41, 121 (1903); Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 41, 563 (1900).
111. Mac Crae, Analyst, 36, 540 (1911); Z. analyt. Chem., 115, 301 (1939).
112. Cheng F. W., J. Chem. Eng. China, 2, 137 (1935); Z. analyt. Chem., 115, 301 (1939).
113. Denigés G., Compt. rend., 148, 282 (1909).
114. Fresenius, Grünhut, Z. analyt. Chem., 38, 292 (1899).
115. Kolthoff I. M., Pharm. Weekbl., 58, 699 (1921).
116. Messinger I., Vortmann G., Ber., 23, 2755 (1890).
117. Krüger D., Z. analyt. Chem., 117, 318 (1939).
118. Lagrange, Z. analyt. Chem., 51, 264 (1912).
119. Heestermann J. E., Chem. Weekbl., 32, 463 (1935); Zbl., II, 2710 (1935).
120. Karsten P., Chem. Weekblad, 32, 526 (1935); Zbl., II, 3954 (1935).
121. Schewket, Omer, Biochem. Z., 52, 271 (1913); Z. analyt. Chem., 53, 515 (1914).
122. Dreaper J., J. Soc. Chem. Ind., 12, 412.
123. Mercks, Berichte, 1904, 22; Lemaire, Apotheker-Ztg., 1904, 394.
124. Fresenius, Anleitung zur qualitativ-chem. Analyse, Braunschweig, 1919, S. 4 5.
125. Leach, Zbl., I, 1539 (1904).
126. Tocher, Pharm. J., (4) 23, 87 (1906); Z. analyt. Chem., 48, 642 (1909).
127. Papasogli, Poli, Ber., 10, 1383 (1874); Zbl., 1877, 662.
128. Pfaff, Zbl., 1835, 797; Arch. Pharmaz., 111, 34 (1835).
129. Celsi S. A., Z. analyt. Chem., 82, 474 (1930).
130. Oechsner de Coninck W., Z. analyt. Chem., 53, 629 (1914).
131. Dunbar P. B., Bacon R. F., Ind. Eng. Chem., 3, 826 (1911).
132. Auerbach F., Krüger D., Z. Unters. Nahrungsmittel., 46, 97, 177 (1923).
133. Pucher G. W., Vickery H. B., Wakeman A. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6, 288 (1934).
134. Suomalainen H., Arhimo E., Z. analyt. Chem., 128, 206 (1948).
135. Fenton H. J. H., J. Chem. Soc., 1894; 899; 1896, 546.
136. Кульберг Л. М., Иванова С. В., ЖАХ, 1, 311 (1946).
137. Tocher, Z. analyt. Chem., 48, 642 (1909).
138. Braun, Z. analyt. Chem., 7, 349 (1868).
139. Mohler, Bull. soc. chim. Fr., (3) 4, 728 (1890); Z. analyt. Chem., 30, 620 (1891).
140. Denigés G., Bull. soc. chim. Fr., 4 (3), 728.
141. Wolff, Ann. chim. anal. appl., 4, 263 (1899); Le Roy, Compt. rend., 145, 1285; Denigés G., Bull. soc. chim. Fr., 5 (4), 19, 323, 329.
142. Mohler, Bull. soc. chim. Fr., 4 (3) 729; Carletti, Boll. chim. farm., 48, 441 (1909); Zbl., II, 934 (1909).
143. Pinerna, Compt. rend., 124, 291.
144. Pavolini T., Giorn. farm. chim., 79, 310 (1930); Z. analyt. Chem., 85, 470 (1931).
145. Eegriwe, Z. analyt. Chem., 89, 121 (1932).
146. Fürth O., Herrmann H., Biochem. Z., 280, 448 (1935).
147. Casares-Lopez R., Biochem. Z., 284, 365 (1936).
148. Тредвел-Голл, Качественный анализ, Госхимиздат, 1946, стр. 421.
149. Tagliarini A., Boll. chim. farm., 46, 493 (1907); Z. analyt. Chem., 49, 372 (1910).
150. Rosenthaler L., Arch. Pharmaz., 241, 479 (1903).
151. Sullivan, Crampton, Am. Chem. J., 36, 419 (1906); Zbl., I, 374 (1907).
152. Taufel K., Wagner C., Z. analyt. Chem., 67, 16 (1925).
153. Willard H. H., Young Ph., J. Am. Chem. Soc., 52, 132 (1930); Zbl., I, 2775 (1930); Z. analyt. Chem., 47, 57 (1908).
154. Kling A., Florentin D., Bull. soc. chim. Fr., (4) II, 886 (1912); Carles P., Z. analyt. Chem., 54, 478 (1915); ibid., 52, 702 (1913).
155. Täufel K., Marloth B. W., Z. analyt. Chem., 80, 161 (1930).
156. Kling A., Lassieur A., Z. analyt. Chem., 68, 471 (1926).
157. Scheuing G., Konz W., Chem. Ber., 82, 92 (1949).
158. King I., Analyst, 58, 135 (1933); Z. analyt. Chem., 98, 302 (1934).
159. François M., Lormand Ch., J. pharm. et chim., (8) 5, 193 (1925); Z. analyt. Chem., 68, 472 (1926).
160. Besson H., Z. analyt. Chem., 82, 475 (1930); ibid., 88, 62 (1932); J. pharmac. chim. (8), 5, 539 (1927); Ann. fals., 23, 218 (1930).

161. Denigés C., Bull. soc. pharm. de Bordeaux, 1898, 33; Z. analyt. Chem., 38, 718 (1899); Кульберг Л. М., Иванова С. В., ЖАХ, 1, 311 (1946).
162. Häussler E. P., Chemiker-Ztg., 1914, 937.
163. Mean, Z. analyt. Chem., 26, 642 (1887).
164. Pinerna, Z. analyt. Chem., 36, 713 (1889).
165. Merck, Pharmaz. Ztg., 48, 894 (1903); Z. analyt. Chem., 44, 124 (1905).
166. Parry W., Giorn. chim. ind. ed appl., 6, 537 (1924); Z. analyt. Chem., 82, 472 (1930).
167. Colombier L., Ann. fals., 24, 89 (1931); Z. analyt. Chem., 93, 37 (1933).
168. Pesetz, J. pharmac. chim., (8) 22, 160 (1935); Zbl., I, 390 (1936).
169. Thunberg T., Biochem. Z., 206, 109 (1929); Z. analyt. Chem., 95, 861 (1933).
170. Broman T., Scand. Arch. Physiol., 64, 171 (1932); Z. analyt. Chem., 95, 86 (1933).
171. Kogan A. I., Z. analyt. Chem., 80, 112 (1930).
172. Willaman J. J., J. Am. Chem. Soc., 38, 2193 (1916); Z. analyt. Chem., 59, 259 (1920); Blyer B., Schwaibold J., Milchwirtschaftliche Forsch., 2, 260 (1928).
173. Bartels W., Z. Unters. Lebensmittel, 65, 1 (1933).
174. Täufel K., Mayr F., Z. analyt. Chem., 93, 1 (1933).
175. Stahre, Nord. f. Tidskr., 2, 141 (1897); Z. analyt. Chem., 36, 195 (1897).
176. Kunz E., Arch. chem. Mikr., 7, 285 (1914); Z. analyt. Chem., 54, 126 (1915).
177. Kometiani P. A., Z. analyt. Chem., 86, 359 (1931).
178. Коршеновский Г. А., Рекеда И. М., Заводская лаборатория, 4, 768 (1935).
179. Reichard O., Z. analyt. Chem., 99, 96 (1934).
180. Niccorini R., Zagganini A., Ann. sperimentazione agrar., 4, 301 (1930); Z. analyt. Chem., 87, 151 (1932).
181. Gowing-Scopes L., Z. analyt. Chem., 53, 59 (1914).
182. Abderhalden E., Schmidt H., Z. physiol. Chem., 72, 37.
183. Ruhemann, Z. analyt. Chem., 52, 253 (1913).
184. Chodat, Mercks Reagentien, 1916, 74.
185. Chelle L., Z. analyt. Chem., 53, 513 (1914).
186. Pfeifer P., Wittka Fr., Ber., 48, 1041 (1915).
187. Neuberg C., Kerb J., Biochem. Z., 40, 498; Z. analyt. Chem., 53, 659 (1914).
188. Lippich J., Z. physiol. Chem., 90, 124 (1914); Z. analyt. Chem., 55, 560 (1916).
189. Neuberg C., Manasse A., Ber., 38, 2359 (1905).
190. Sörensen S. P. L., Biochem. Z., 7, 45 (1909).
191. König J., Grossfeld J., Z. Unters. Lebensmittel, 27, 508 (1914).
192. Grünhut L., Z. Unters. Lebensmittel, 37, 304 (1919).
193. Tarugi N., Z. analyt. Chem., 71, 198 (1927).
194. Jodidi S. L., J. Am. Chem. Soc., 48, 751 (1926).
195. Willstätter R., Waldschmidt-Leitz E., Ber., 54, 2988 (1921).
196. Grassmann W., Heyde W., Z. physiol. Chem., 183, 32 (1929); Z. analyt. Chem., 80, 94 (1930).
197. van Slyke D. D., Ber., 43, 3170 (1910).
198. Zeile K., Naturw., 33, 252 (1946).
199. Denigés G., Deutsch. Apotheker-Ztg., 1906, 1087.
200. Fürth O., Friedrich A., Scholl R., Biochem. Z., 240, 50 (1931); Z. analyt. Chem., 100, 54 (1935).
201. Zimmermann W., Z. physiol. Chem., 189, 4 (1930); Z. analyt. Chem., 93, 67 (1933).
202. Klein G., Linser H., Z. physiol. Chem., 251, 251 (1932).
203. Dehn W., J. Am. Chem. Soc., 30, 1507 (1908); Z. analyt. Chem., 55, 288 (1916).
204. Hryntschak Th., Biochem. Z., 43, 315.
205. Sakaguchi, J. Biochem. Japan, 5, 13, 25, 133 (1925); Z. analyt. Chem., 77, 463 (1929); Weber C. J., ibid., 87, 145 (1932).
206. Rautenberg E., Chemie, 56, 91 (1943).
207. Wieland Th., Wirth L., Ber., 76, 823 (1943).
208. Schiff H., Ann. 310, 37; Fischer E., Ber., 35, 1105 (1902).
209. Schulze E., Z. analyt. Chem., 22, 325 (1883).
210. Lugg I. W., Biochem. J., 26, 2144, 2160 (1932); Z. analyt. Chem., 100, 51 (1935).
211. Fleming R., Biochem. J., 24, 965 (1930); Z. analyt. Chem., 88, 449 (1932).
212. Lucas C. C., King J., Biochem. J., 26, 2076 (1933); Z. analyt. Chem., 100, 51 (1935).
213. Jamazaki K., Biochem. J., 12, 207 (1930); Z. analyt. Chem., 88, 450 (1932).
214. Embden G., Z. physiol. Chem., 32, 98 (1901); Mauthner, Z. Biol., 42, 180 (1901).
215. Neuberg, Mayer, Z. physiol. Chem., 44, 503 (1905).

216. Riza, Ali M., Bull. soc. chim. Fr., (3) 29, 249 (1903).
217. Weidinger A., Rec. trav. chim. Pays-Bas, 56, 562 (1937); Z. analyt. Chem., 120, 351 (1940).
218. Kuhn R., Birkofer L., Quackenbusch F. W., Ber., 72, 407 (1939).
219. Binet L., Weller G., Compt. rend., 198, 1185 (1934); Z. analyt. Chem., 100, 55 (1935).
220. Dirr K., Schade H. L., Z. ges. exp. Med., 100, 20 (1936).
221. Bollinger A., J. Proc. Roy. Soc. New South Wales, 70, 211 (1936); Zbl., 1, 2224 (1937).
222. Salkowski, Z. physiol. Chem., 4, 133 (1880).
223. Woidich K., Österr. Chemiker-Ztg., 41, 12 (1938); ref. Z. analyt. Chem., 125, 60 (1943).
224. Benedict S. R., Behre J. A., J. Biol. Chem., 114, 522 (1936); Komm E., Pinder H., Z. Unters. Lebensmittel, 78, 113 (1939).
225. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 75, 209 (1934).
226. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 73, 226 (1932).
227. Финалков И., Ямпольская М., Arch. Pharmaz., 270, 203 (1932).
228. Wojahn H., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 84, 253 (1943).
229. Cheramy J., J. pharm. chim., 1924, 408.
230. Lauffs, Dtsch. Apotheker-Ztg., 42, 621 (1927).
231. Eissner, Arch. Pharmaz., 268, 322 (1930).
232. Abderhalden E., Fuchs D., Z. physiol. Chem., 83, 468 (1913).
233. Kisch B., Biochem. Z., 220, 358 (1930); Borberg N. C., Biochem. Z., 220, 359 (1930).
234. Neuberg, Biochem. Z., 2, 369 (1906); 6, 278 (1907); Z. analyt. Chem., 47, 457 (1908).
235. Winkler S., Z. physiol. Chem., 228, 50 (1934); Z. analyt. Chem., 105, 303 (1936); Winkler S., Petersen S., ibid., 231, 210 (1935).
236. Rohde, Z. physiol. Chem., 44, 161 (1905); Herzfeld, Biochem. Z., 56, 261 (1913); Z. analyt. Chem., 54, 532 (1915).
237. Tillmans J., Alt A., Biochem. Z., 164, 135 (1925); Fürth O., Nobel E., Z. analyt. Chem., 61, 205, (1922).
238. Rueemele Th., Z. analyt. Chem., 84, 81 (1931).
239. Roth H., Schuster Ph., Zangew. Chem., 52, 149 (1939).
240. Herzig, Z. physiol. Chem., 37, 248.
241. Fränkel, Monatsh., 24, 243 (1903).
242. Edlbacher, Z. physiol. Chem., 270, 158 (1941).
243. Lautenschläger C. L., Z. physiol. Chem., 102, 226 (1918).
244. Hanke M. T., Koessler K. K., Z. analyt. Chem., 61, 138 (1922).
245. Folin O., Looney J. E., J. biol. Chem., 51, 421 (1922).
246. Tillmans J., Hirsch P., Stoppel F., Biochem. Z., 198, 379 (1928).
247. Bailly O., Bull. de sciences pharmacol., 18, 702 (1912); Z. analyt. Chem., 53, 657 (1914).
248. Feigl F., Anger V., Frehden O., Mikrochem., 15, 9 (1934).
249. Miolatti, Ber., 25, 699 (1892); Errera, Gazz. chim. Ital., 24, II, 469 (1895).
250. Klein F., Ind. Eng. Chem., 2, 389 (1910); Z. analyt. Chem., 51, 140 (1912).
251. Меншуткин, Васильев, ЖРФХО, 21, 190 (1889).
252. Terlinck E., Chemiker-Ztg., 53, 814, 850 (1929).
253. Edwards M. G., Orton K. J. P., Proc. Chem. Soc., 27, 121; Z. analyt. Chem., 51, 689 (1912).
254. Fuchs P., Chemiker-Ztg., 66, 73 (1942).
255. Orton, Bradfield, J. Chem. Soc., 1927, 983; Z. analyt. Chem., 77, 228 (1929).
256. Berl E., Türk H., Z. analyt. Chem., 95, 143 (1933).
257. Golodetz L., Chemiker-Ztg., 32, 245 (1908).
258. Renfrow W. B., Alan Chancy, J. Am. Chem. Soc., 68, 150 (1946); ref. Zbl., 1, 28 (1947).
259. Sabalitschka Th., Mikrochem. Acta, 2, 111 (1937).
260. Weiss F., Z. Unters. Lebensmittel, 55, 24 (1928).
261. Kreis H., Studinger J., Mitt. Lebensmitt. Hyg., 18, 733.
262. Fischer R., Stauder F., Mikrochem., 8, 330 (1930); Z. analyt. Chem., 91, 60 (1933).
263. Kofler L., Österr. Chemiker-Ztg., 44, 107 (1941); Reimers F., Z. analyt. Chem., 122, 415 (1941).
264. Poethke W., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 83, 1 (1942).
265. Andrew K. E., Ind. Eng. Chem., 15, 838 (1923); Z. analyt. Chem., 79, 74 (1927).
266. Szancer H., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 70, 602 (1929).
267. Thoms H., Deutschl. Apotheker-Ztg., 40, 196 (1925).

268. Breithut F., Apfelbaum P. M., Ind. Eng. Chem., 17, 534 (1925); Z. analyt. Chem., 74, 75 (1927).
269. Pavolini T., Riv. ital. essence prof., 14, 250 (1932); Z. analyt. Chem., 97, 53 (1934).
270. Olsen S., Chemie, 56, 202 (1943).
271. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 75, 406 (1934).
272. Zwikker J. L., Pharm. Weekbl., 70, 551 (1933); Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 74, 479 (1933).
273. Waagenar M., Mikrochem., 11, 132 (1932); Z. analyt. Chem., 97, 128 (1934).
274. Camilla S., Petrusi C., Z. Unters. Lebensmittel, 24, 248 (1912); Torrelli M., Piazza E., Z. analyt. Chem., 52, 62 (1913).
275. Pavolini T., Riv. ital. essence prof., 8, 327 (1931); Z. analyt. Chem., 106, 236 (1936).
276. Knight N. L., Analyst, 21, 15 (1932); Z. analyt. Chem., 97, 53 (1934).
277. Casparis P., Manella E., Pharmac. Acta Helv., 18, 347 (1943).
278. Каневская С. И., Федорова А. М., Z. analyt. Chem., 93, 176 (1933).
279. Roberts W. L., Link K. P., J. Biol. Chem., 119, 269 (1937); ref. Z. analyt. Chem., 121, 303 (1941).
280. Kollo, Z. analyt. Chem., 50, 127 (1911).
281. Serralach I. A., Owen R. J., J. Amer. Pharm. Assoc., 20, 648 (1931); Z. analyt. Chem., 97, 304 (1934).
282. Укр. фармац. ж., 1933, 73.
283. Banfi, Ann., 91, 112.
284. Schermer, Z. analyt. Chem., 36, 408 (1897).
285. Lino, Pharmac. J., 8, 464.
286. Thäter, Arch. Pharmaz., 235, 401 (1897).
287. van Zijp C., Pharm. Weekbl., 68, 526 (1931); Z. analyt. Chem., 98, 149 (1934).
288. Massagetow P. S., Arch. Pharmaz., 270, 392 (1932); Katz J., ibid., 237, 245 (1899); Vogtherr H., ibid., 264, 324 (1926). Eder R., Schneiter W., Schweiz. Apotheker-Ztg., 63, 405 (1925); Z. analyt. Chem., 67, 474 (1926).
289. Böhme H., Arch. Pharm., 280, 89 (1942).
290. Langer A., Dtsch. Apotheker-Ztg., 43, 815 (1928); Claus P. J., Pharm. Weekbl., 68, 414 (1931); Z. analyt. Chem., 91, 77 (1933).
291. Fischer R., Iwanoff W., Arch. Pharmaz., 281, 373 (1943).
292. Dakin, J. biol. Chem., 2, 280 (1907); ibid., 1, 271 (1906).
293. Doebner D., Gärtner S., Ann., 315, 9 (1901).
294. Vorländer D., Z. analyt. Chem., 77, 244, 259 (1929).
295. Alvarez E. P., Ch. News, 91, 209 (1905); Gazz. chim. Ital., 35, II, 435 (1905).
296. Meyer K. H., Ann., 380, 212 (1911).
297. Knorr L., Schubert W., Ber., 44, 2774 (1911).

Отде
других к
В этой г
ограниче
Мер
меркап
и свинц
так и д

Реа
танами
и други
единени
Это соед
к раств
0,5 г со
кращен
После
25 мл.
5—20 л
бытке б
По
тана,
лы да
слота—
гирую
Ро
рильн
щаяся

Эта к
1
кисло
вольс
лити
ного
ции
влия

Глава XII

СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ СЕРУ

Отдельные соединения, содержащие серу, встречались уже при описании других классов соединений; там же приводились и свойственные им реакции. В этой главе рассматриваются лишь те реакции, которые хотя и с некоторым ограничением, но все-таки носят более общий характер.

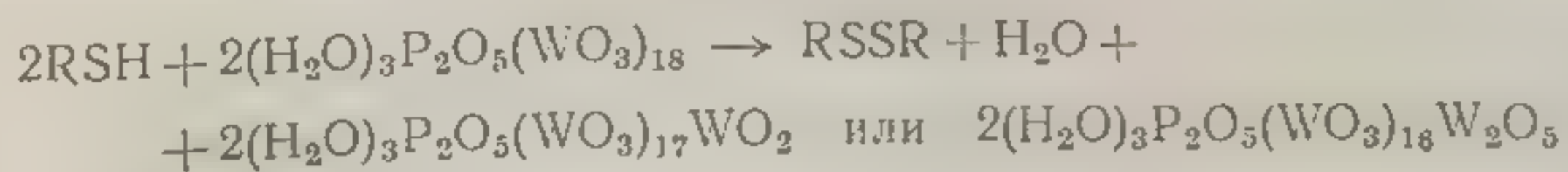
Меркаптаны $R-SH$ дают с различными катионами трудно растворимые меркаптиты. Образование меркаптитов ртути (бесцветных), меди (желтых) и свинца (желтых) может служить как для целей качественного открытия, так и для количественного определения меркаптанов [1].

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Реакция с нитропруссидом натрия. Нитропруссид натрия дает с меркаптанами красную окраску. Однако образование подобной окраски свойственно и другим соединениям, содержащим серу. Различные сульфгидральные соединения дают окраски с аквоферрицианидом натрия, описанным Гофманом. Это соединение в смеси с другими веществами получается следующим образом: к раствору 0,5 г нитропруссиды натрия в 10 мл холодной воды прибавляют 0,5 г солянокислого гидроксиламина и 1,0 г бикарбоната натрия; после прекращения выделения пузырьков газа обрабатывают смесь 2 каплями брома. После удаления избытка брома раствор фильтруют и разбавляют до объема 25 мл. Реактив может сохраняться без изменения в течение двух недель. 5—20 мг испытуемого вещества растворяют в 2—3 мл воды, добавляют в избытке бикарбонат натрия и 0,5 мл реактива (см. выше).

Появление пурпурной окраски указывает на присутствие меркаптана, зеленая или синяя окраска — на присутствие тиомочевин; тиофенолы дают быстро обесцвечивающуюся красную окраску, тиоуксусная кислота — исчезающую синюю окраску, ароматические дисульфиды не реагируют [2].

Реакция с фосфорно-18-вольфрамовой кислотой. Реакция между сульфгидрильными соединениями и фосфорно-18-вольфрамовой кислотой, сопровождающаяся появлением синей окраски, протекает по следующему уравнению [3]:

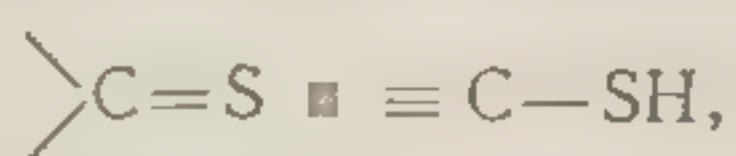


Эта кислота дает синюю окраску с меркаптанами.

10,0 мл 2,0 М раствора ацетата натрия и 3,0 мл 2,0 М раствора уксусной кислоты смешивают с испытуемым веществом и добавляют 3—4 мл фосфорно-вольфрамовой кислоты, приготовленной без применения фосфорнокислого лития [4]. Эта цветная реакция может быть использована и для количественного колориметрического определения. Критическое изучение этой реакции см. [5].

Реакция азиды натрия с иодом (каталитическое ускорение). Каталитическое влияние, которое подобно тиосульфату оказывают на взаимодействие между

азидом натрия и иодом органические вещества, содержащие группы



может быть использовано и для их микрохимического открытия [6].

К капле пробы или несколькими миллиграммами твердого вещества, помещенным на часовое стекло, прибавляют каплю 3-процентного раствора азидата натрия и 0,1 н. раствора иода. В присутствии какого-либо из упомянутых выше соединений начинается энергичное выделение азота. Эта реакция была испытана для многих красителей, содержащих серу.

Реакция с 2,4-динитрохлорбензолом. Меркаптаны легко реагируют с 2,4-динитрохлорбензолом и дают с хорошим выходом 2,4-динитрофенилтиоэфиры, представляющие собой твердые устойчивые вещества, без труда получаемые в чистом виде [7].

Исследуемый меркаптит натрия приливают к спиртовому раствору 2,4-динитрохлорбензола и кипятят смесь в течение 10 мин. на водяной бане. Из горячего раствора выкристаллизовывается тиоэфир, по большей части в виде золотисто-желтых игл.

Реакция с хлористым 3,5-динитробензолом и ангидридом 3-нитрофталевой кислоты. Эти соединения осаждают меркаптаны в виде сульфидов и тиоэфиров, отличающихся резкими температурами плавления [7].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для количественного определения соединений, содержащих группу $-SH$, могут быть использованы цветные реакции с нитропруссидом натрия и фосфорно-18-вольфрамовой кислотой.

Иодометрический метод, основанный на окислении группы $-SH$ до дисульфидной группы, изложен на стр. 277 при описании методов анализа глутатиона. Для колориметрического определения рекомендуется использовать окраску, которую сульфгидрильные соединения и дисульфиды дают в кислых растворах с солянокислым диметил- p -фенилендиамином в присутствии железоаммонийных квасцов [8].

Чтобы определить содержание алкилсульфидов в бензоле или освобожденном от ненасыщенных углеводородов бензине, последние обрабатывают бромной водой и титруют затем бромистоводородную кислоту, образующуюся при разложении бромсульфидов [9]:

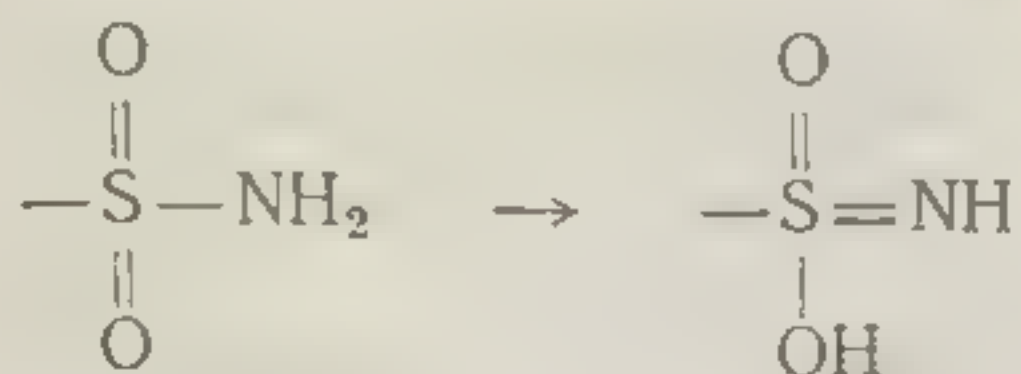


Этот метод дает очень точные результаты для низших алифатических сульфидов.

СУЛЬФОНАМИДЫ

Под сульфонамидами в химиотерапии понимается группа соединений, содержащих серу и азот и являющихся весьма активными препаратами, назначаемыми при лечении инфекционных больных. По химическому строению все они почти без исключения являются производными амида p -аминобензолсульфоновой кислоты (амид сульфаниловой кислоты) и кроме этого основного соединения (протальбина, белого стрептоцида) образованы путем замещения водородных атомов аминной или амидной группы. Их химическое поведение обусловливается главным образом наличием этих двух групп. Сульфонамиды являются амфотерными веществами. Их соли с минеральными кислотами вследствие слабого основного характера свободной или замещенной аминной группы в водных растворах сильно гидролизуются. Способность к образованию

солей с основаниями обусловливается переходом сульфамидной группы в энольную форму.



Многие сульфонамиды, например альбуцид или эвернил имеют настолько кислый характер, что растворяются в аммиаке и в растворе соды. Вообще же соли сульфонамидов растворимы в воде. Сульфонамиды могут быть выделены из растворов, содержащих минеральные кислоты или щелочи, при действии ацетата натрия или уксусной кислоты в присутствии избытка ацетата натрия, играющего роль буфера [10].

Сульфонамиды представляют собой кристаллические, по большей части бесцветные вещества. В воде, а также в эфире, хлороформе, бензоле и петролейном эфире главная масса их мало растворима или совсем нерастворима. Плохо растворяются они и в спирте. Хорошим растворителем для многих сульфонамидов является ацетон, а для тех, которые не отличаются слишком сильными кислотными свойствами, также и пиридин. Большинство сульфонамидов имеют резкие характерные температуры плавления.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Всем сульфонамидам свойственно несколько общих реакций, при помощи которых их удастся обнаружить с достаточной уверенностью. Благодаря амфотерному характеру сульфонамиды легко можно отделить от других веществ и исследовать в чистом виде.

Проба на присутствие серы. а) Около 0,2 г испытуемого вещества кипятят в течение 5 мин. с 3 мл азотной кислоты, затем разбавляют равным объемом воды и делают обычным путем испытание на присутствие иона SO_4^{2-} [11].

б) Около 0,2 г вещества вносят в 2 г расплавленного нитрата калия и плав прокаливают до обесцвечивания. Затем дают ему охладиться, растворяют в горячей воде, фильтруют и после подкисления соляной кислотой делают испытание на присутствие иона SO_4^{2-} [12].

в) Окисление серы сульфонамидов до сульфатной серы целесообразнее всего проводить при помощи перекиси водорода. Эта реакция оказалась пригодной для открытия серы и в других серусодержащих соединениях.

Испытуемое вещество, взятое в количестве около 50 мг и помещенное в широкую пробирку или наклонно поставленный стакан емкостью 100 мл, обливают 1—1,5 мл 30-процентной перекиси водорода (не содержащей ионов SO_4^{2-}) и обрабатывают каплей раствора хлорида железа (III), причем появляется темная синяя окраска, быстро усиливающаяся. Смесь осторожно подогревают при перемешивании до тех пор, пока не начнется реакция, сопровождающаяся сильным разогреванием. Реакция, часто весьма бурная, заканчивается без дальнейшего нагревания. В обесцвеченном и в большинстве случаев совершенно прозрачном растворе после добавления капли соляной кислоты делают испытание на присутствие сульфат-иона при помощи раствора хлорида бария. Если на поверхности раствора находятся частицы твердого вещества, увлеченные пеной, то раствор после охлаждения приходится фильтровать. Глобуцид никогда не дает прозрачных растворов. Вместо 30-процентной перекиси водорода можно применять 2—3-кратный объем 10-процентного раствора. Реакция протекает в этом случае спокойнее, но не всегда удается получить прозрачные растворы. Растворы перекиси водорода, стабилизированные серной кислотой, можно сделать пригодными для определения серы, обработав их предварительно карбонатом бария.

Открытие серы при помощи описанной выше пробы удается безотказно для следующих чистых веществ: альбуцида, сульфазина, норсульфазола, эвернила, глобуцида, марфанила, неоулирона, белого стрептоцида, красного стрептоцида, септацина, септурита, сульфапиридина (эйбазина), улирона, ультрасептила.

Исследованию сульфонамидных препаратов, находящихся в форме калиевых или натриевых солей, мешает сильнощелочная реакция, вызывающая выпадение гидроокиси железа. Поэтому исследование производят со свободным сульфонамидом, выделенным при подкислении уксусной кислотой и хорошо промытым.

Растворы пронтонзила и тибатина могут подвергаться испытанию непосредственно.

Диазореакция. Около 0,1 г вещества растворяют в 2 мл 1,0 н. раствора соляной кислоты и добавляют к ним несколько крупинок нитрита натрия. Если несколько капель полученного диазораствора прилить к раствору 0,05 г β -нафтола в 5 мл 10-процентного раствора карбоната натрия, то в присутствии сульфонамидов появляется светлорасный осадок.

Реакция с бромом. Все растворимые в соляной кислоте сульфонамиды дают сразу при действии бромной воды в солянокислом растворе белый или желтоватый осадок (бромзамещенные продукты).

Реакция с *p*-диметиламинобензойным альдегидом. К раствору сульфонамида в небольшом количестве соляной кислоты прибавляют 10-процентный солянокислый раствор *p*-диметиламинобензойного альдегида; в зависимости от концентрации сульфонамида появляется оранжевая окраска или выпадает оранжево-желтый осадок. Марфанил, стрептоцид красный, септацин и улирон реагируют только в особых условиях [10].

Реакция с формальдегидом [11]. 20 мг испытуемого вещества растворяют в 3 мл 10-процентной соляной кислоты, в случае необходимости при нагревании. Охлажденный раствор обрабатывают 1 мл 35—40-процентного раствора формальдегида и нагревают в течение нескольких секунд до кипения. После охлаждения большая часть сульфонамидов дает растворимый в едком натре осадок. При нагревании этот осадок растворяется и раствор окрашивается в оранжево-желтый с переходами до красного цвет. При охлаждении снова выпадает осадок, который можно далее растворить в растворе едкого натра.

Кроме перечисленных реакций, которые хотя и не являются специфичными для сульфонамидов, но при положительном результате (особенно в случае первых двух реакций) достаточно убедительны, чтобы можно было предположить присутствие сульфонамида, существует ряд реакций, свойственных отдельным сульфонамидам. Эти реакции здесь подробно не рассматриваются. В литературе [12] имеется подробное описание хода анализа и идентификации важнейших сульфонамидов как таковых, так и в растворах или в содержимом ампул и приведены их основные аналитические показатели. Кроме того, см. описание анализа бадиналя [11,10], сульфагуанидина [13], марбадаля [14], препаратов супронала [15], сульфаметилпиримидиния (сульфазола) [16], сульфаниламида-2,4-диметилпиримидина [17], анализ сульфонамидов в твердых препаратах [12], быстрый метод открытия сульфонамидов [18], открытие ацетильной группы в альбуциде при помощи иодлантановой реакции [19].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для количественного определения сульфонамидных препаратов рекомендуются следующие методы [20]: бромометрическое определение, причем некоторые препараты требуют применения особых условий; определение по количеству аммиака или алкиламина, после отщепления от сульфамидной

группы кислотным гидролизом; непосредственное определение азота (по Кьельдалю) или серы.

Даны также методы выделения сульфонамидов из таблеток или лекарственных смесей.

Определение сульфонамидов, основанное на образовании сульфата [21]. Навеску возможно тонко измельченного сульфонамида (около 0,1—0,2 г) помещают в сухую вертикально поставленную круглодонную колбу емкостью 500 мл. Величина навески зависит от рода анализируемого сульфонамида. В то время как для сульфонамидов, имеющих лишь один атом серы в молекуле, величина навески составляет 0,25—0,3 г, для богатых серой препаратов, таких как бадиналь, элевдрон (цибазол) и марбадаль, применяют для анализа не больше 0,2 г. Глобуцид, трудно поддающийся окислению, берется в количестве 0,1 г. Чтобы смыть приставшие частицы вещества, приливают по стенкам горла колбы 10 г 30-процентной перекиси водорода, не содержащей сульфат-иона. В случае глобуцида применяют 15 г перекиси водорода и ведут разложение в колбе емкостью 750 мл. Круговым осторожным вращением колбы перемешивают ее содержимое, добиваясь равномерного распределения твердого вещества в жидкости; в растворе совершенно не должно оставаться слипшихся комочков вещества, дающих при окислении темные нерастворимые продукты. Одновременно необходимо следить, чтобы при сильном перемешивании частицы вещества не попали в горло колбы, где они могут избежать окисления. Затем добавляют 5 капель раствора хлорида железа (III) и нагревают содержимое колбы. Начинается энергичная реакция, сопровождающаяся выделением газа; при сильном нагревании пена, образующаяся на поверхности, может подняться почти до самого горла колбы. Реакцию доводят до конца уже без нагревания, но при постоянном перемешивании круговым вращением; затем колбу охлаждают водой под краном и приливают по каплям из пипетки раствор едкого натра до тех пор, пока полностью не растворится выпадающая вначале гидроокись железа. Некоторый избыток щелочи, обнаруживаемый по появлению коричневой мути, нейтрализуют каплей разбавленной соляной кислоты. Затем вторично вливают 10 г 30-процентной перекиси водорода и 2—3 капли раствора хлорида железа (III) и снова нагревают. Повторная реакция начинается несколько спокойнее, однако после достижения определенной температуры протекает достаточно энергично. Во время этой реакции смесь мутнеет, вследствие выделения основных соединений железа. Смесь кипятят в течение короткого времени, чтобы разложить остаток перекиси водорода. После добавления 10 мл соляной кислоты (12,5-процентной) раствор снова становится прозрачным. Его охлаждают и обрабатывают 1 г нитрита натрия. Когда последний растворится, оставляют реакционную смесь на короткое время на холоду, а затем снова нагревают до слабого кипения, чтобы удалить окислы азота. В заключение разбавляют смесь водой и осаждают серную кислоту, как обычно, раствором хлорида бария.

Перекись водорода, применяемую для анализа, проверяют на отсутствие сульфат-иона. Растворы, содержащие сульфат, стараются вообще не применять, однако в случае необходимости можно пользоваться и такими препаратами, определив отдельным опытом содержание в них сульфата. С этой целью достаточно большое взвешенное количество перекиси водорода разбавляют водой и после прибавления небольшого количества раствора хлорида железа осторожно кипятят во вместительной колбе. После подкисления соляной кислотой осаждают сульфат раствором хлорида бария. Найденное для 20 г перекиси водорода количество сульфата бария вычитают из веса, найденного при анализе сульфонамида. В табл. 26 приведены факторы пересчета, на которые следует умножить вес сульфата бария, чтобы найти вес соответствующего сульфонамида.

Таблица 26

Факторы пересчета для нахождения
веса сульфонида

Название сульфонида	Фактор пересчета (фактор · BaSO ₄ = суль- фонида)
Альбуцид	0,9177
Бадиональ	0,4955
Дебеналь, пирималь, суль- фазин	1,072
Дебеналь-М	1,132
Элевдрон, цибазол, норсуль- фазол	0,5469
Эйбазин	1,068
Эйвернил	0,9220
Глобуцид	0,6092
Марбадаль	0,5962
Пронтальбин, белый стреп- тоцид	0,7378
Протонзил красный, крас- ный стрептоцид	1,248
Резульфон, руоцид	0,9182

Можно указать еще на следующие работы, где излагаются методы количе-
ственного определения различных сульфонида: определение цибазола,
например в перевязочном материале [22]; бромометрическое определение
сульфатиазола и тибатина [23]; количественное определение сульфонида
[24]; количественное определение иргамида, иргифена и пирималия [25]; арген-
тометрическое определение сульфидина и сульфазола [26]. Важнейшие
сульфонида перечислены в табл. 27.

Важнейшие сульфонида

Таблица 27

Название	Строение	Т. пл., °C
Альбуцид	$\text{H}_2\text{N}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{COCH}_3$	177
Бадиональ	$\text{H}_2\text{N}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$	180
Дебеналь, пирималь, сульфатипи- римидин (сульфазин)	$\text{H}_2\text{N}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	254—256
Элевдрон, цибазол, сульфатиазол, норсуль- фазол	$\text{H}_2\text{N}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{S}$	175 (гексагональ- ная модифика- ция) 200—202 (с раз- ложением, призм- матическая мо- дификация)

Таблица 27 (продолжение)

Название	Строение	Т. пл., °C
Эйвернил, сульфанилил-карбамид	$\text{H}_2\text{N}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_2-\text{NHCO}-\text{NH}_2$	156—158
Глобуцид	$\text{H}_2\text{N}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$	184
Марфанил	$\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	265
Неоулирон	$\text{H}_2\text{N}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_2-\text{NH}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$	142—144
Пронтальбин, белый стрептоцид, гомбардол	$\text{H}_2\text{N}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_2-\text{NH}_2$	165
Пронтозил красный, стрептоцид красный	$\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{N}=\text{N}-\langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \rangle-\text{NH}_2$	226 (после предварительного спекания)
Септацин, хемодин, N ⁴ -бензил-сульфаниламид	$\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle-\text{CH}_2-\text{NH}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_2-\text{NH}_2$	—
Сульфапиридин, эйбазин, сульфидин	$\text{H}_2\text{N}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_2-\text{NH}-\langle \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \rangle$	191—193
Улирон	$\text{H}_2\text{N}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_2-\text{NH}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	193—196
Ультрасептил, сульфазол	$\text{H}_2\text{N}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{S} \quad \text{CH} \end{array}$	238—240

ЛИТЕРАТУРА

- Schulze W. A., Chaney L. V., Natl. Petr. News, **25**, No 34, 37 (1933); Zbl., II, 3368 (1933); Wertheim E., J. Am. Chem. Soc., **51**, 3661 (1929); Zbl., I, 812 (1930).
- Grote I. W., J. biol. Chem., **93**, 25 (1931); Zbl., I, 846 (1932).
- Shinohara, Kamenosuke, J. biol. Chem., **109**, 665 (1933); Zbl., II, 3552 (1935).
- Folier, Marengi, J. biol. Chem., **83**, 109 (1929).
- Lugg J. W. H., Biochem. J., **26**, 2144 (1933).
- Feigl F., Mikrochemie, **15**, 1 (1934); Zbl., II, 3532 (1934).
- Bost R. W., Turner J. O., Norton R. D., J. Am. Chem. Soc., **54**, 1985 (1932); ibid., **55**, 4956 (1933); Zbl., I, 253, 736 (1934); ibid., I, 736 (1934).
- Toyoda, Hideo, Bull. Chem. Soc. Japan, **9**, 263 (1934); Zbl., I, 1095 (1935).
- Sampey J. R., Slagle K. H., Reid E. E., J. Am. Chem. Soc., **54**, 3401 (1932); Zbl., II, 2083 (1932); Bersin Th., Biochem. Z., **245**, 466 (1932); Zbl., II, 2664 (1932).
- Hoffmann W., Wilkens G., Pharmaz. Ztg., **83**, 65 (1947).
- Wojahn H., Apotheker-Ztg., **57**, 239 (1942).

12. Hoffmann W., Wilkens G., Pharmazie, 1, 201 (1946).
13. Hoffmann W., Wilkens G., Pharmazie, 2, 74 (1947).
14. Hoffmann W., Pharmazie, 3, 252 (1948).
15. Hoffmann W., Pharmazie, 3, 307 (1948).
16. Hoffmann W., Pharmazie, 4, 376 (1949).
17. Hoffmann W., Pharmaz. Ztg., 85, 637 (1949).
18. Hackmann Chr., Deutsch. med. Wochenschr., 72, 71 (1947).
19. Tschirch, Deutsch. Chem. Ztsch., 1, 95 (1949).
20. Schuleck E., Rózsa, Z. analyt. Chem., 122, 96 (1941).
21. Hoffmann W., Südd. Apotheker-Ztg., 88, 216 (1948).
22. Thomann J., Pharm. Acta Helv., 17, 41 (1942).
23. Wojahn H., Arch. Pharmaz., 281, 289 (1943).
24. Wojahn H., Arch. Pharmaz., 281, 124 (1943).
25. Wojahn H., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 86, 262 (1947).
26. Перельман И. М., Козлова В. И., Фармация, 10, 22 (1947).

Наиб
дам
рида

расп
Так
так
при
щест

ческ
откр
был

ния
ным
дан

и к
Фел
Отд
един
лив
висм
част
моч

и 4,
натр
гли

бат
вае

сах

Глава XIII

УГЛЕВОДЫ

22 (1947).

Углеводы разделяются на моносахариды, дисахариды и полисахариды. Наиболее важными моносахаридами являются пентозы и гексозы; к дисахаридам относятся тростниковый сахар, молочный сахар и мальтоза, к полисахаридам—крахмал и целлюлоза.

Ди- и полисахариды при помощи соответствующих реакций могут быть расщеплены на моносахариды, представляющие их структурные единицы. Такое расщепление широко используется как при их качественном открытии, так и при количественном определении. Из огромного числа моносахаридов при анализе приходится сталкиваться лишь с небольшим числом, преимущественно с глюкозой, галактозой, фруктозой и пентозами.

ПРОСТЫЕ САХАРА, МОНОСАХАРИДЫ

Так как простые сахара (гексозы и пентозы) представляют собой по химическому строению оксиальдегиды или окикетоны, то для их качественного открытия и количественного определения применяются те же реакции, которые были описаны ранее при анализе спиртов и альдегидов или кетонов.

Присутствие гидроксильной группы доказывается реакциями ацилирования (см. стр. 47), присутствие альдегидной или кетонной группы—свойственными этим группам реакциями, наиболее целесообразно выбранными для данного случая.

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

Редуцирующие свойства карбонильной группы. Для открытия альдегидной и кетонной группы используется их способность восстанавливать раствор Фелинга (см. стр. 172) или аммиачный раствор окиси серебра (см. стр. 172). Отдельные моносахариды способны восстанавливать и некоторые другие соединения. Так, глюкоза обесцвечивает раствор метиленового синего, восстанавливая его до лейкосоединения и выделяет из щелочных растворов солей висмута черный осадок элементарного висмута. Последняя реакция весьма часто применяется при биохимических исследованиях, например при анализе мочи, и известна под названием реакции Ниландера.

Необходимые растворы. 2,0 г основного нитрата висмута и 4,0 г сегнетовой соли растворяют в 100,0 мл 8-процентного раствора едкого натра. Сегнетову соль можно заменить глицерином. 10 г едкого натра, 10 г глицерина и 2 г основного нитрата висмута разбавляют водой до объема 100 мл.

Ход определения. 10 мл 0,5-процентного раствора глюкозы обрабатывают 1 мл реактива и нагревают до кипения. Раствор сначала окрашивается в коричневый цвет, затем выпадает черный осадок висмута.

Весьма чувствительная капельная реакция открытия редуцирующих сахаров основана на восстановлении окиси серебра [1].

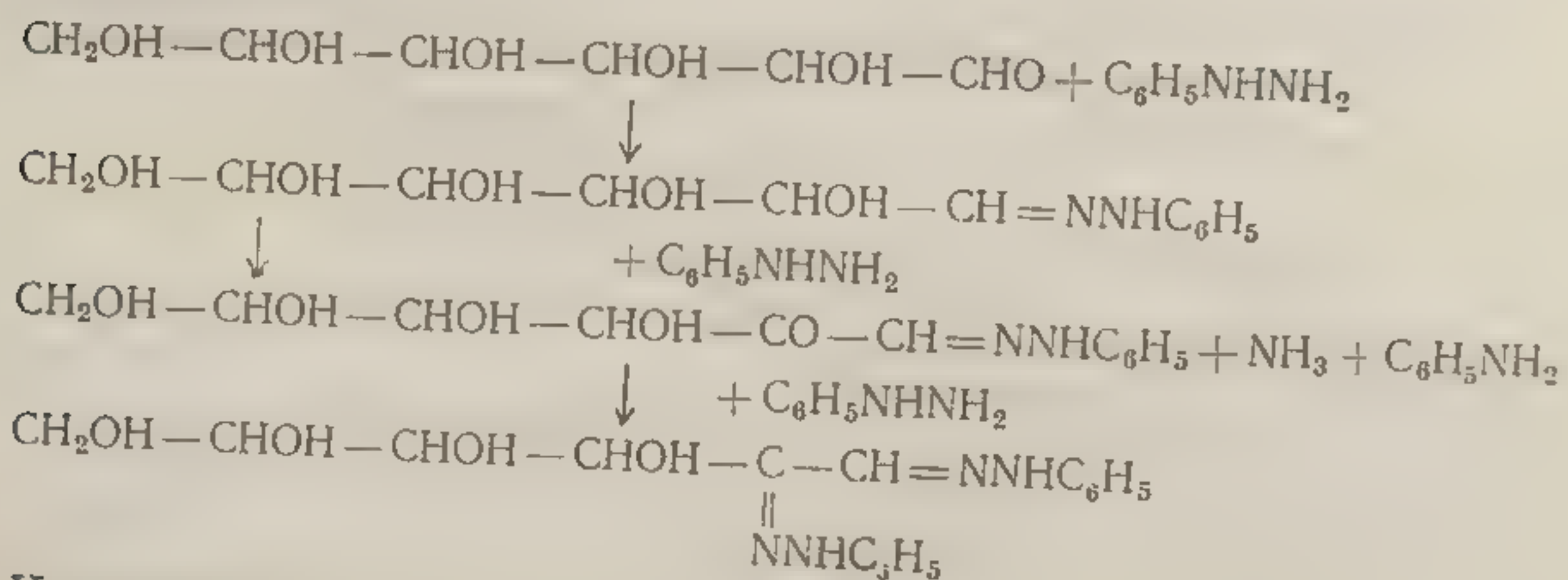
На кусочек фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата серебра, наносят каплю подщелоченной пробы и 1—2 капли раствора щелочи. Появляется черное пятно. Если это пятно не исчезает при погружении в раствор аммиака, то присутствие редуцирующего сахара, например глюкозы, можно

считать доказанным. Однако это пятно исчезает не полностью и в контрольном опыте, что приходится отнести за счет следов редуцирующих веществ, присутствующих в фильтровальной бумаге.

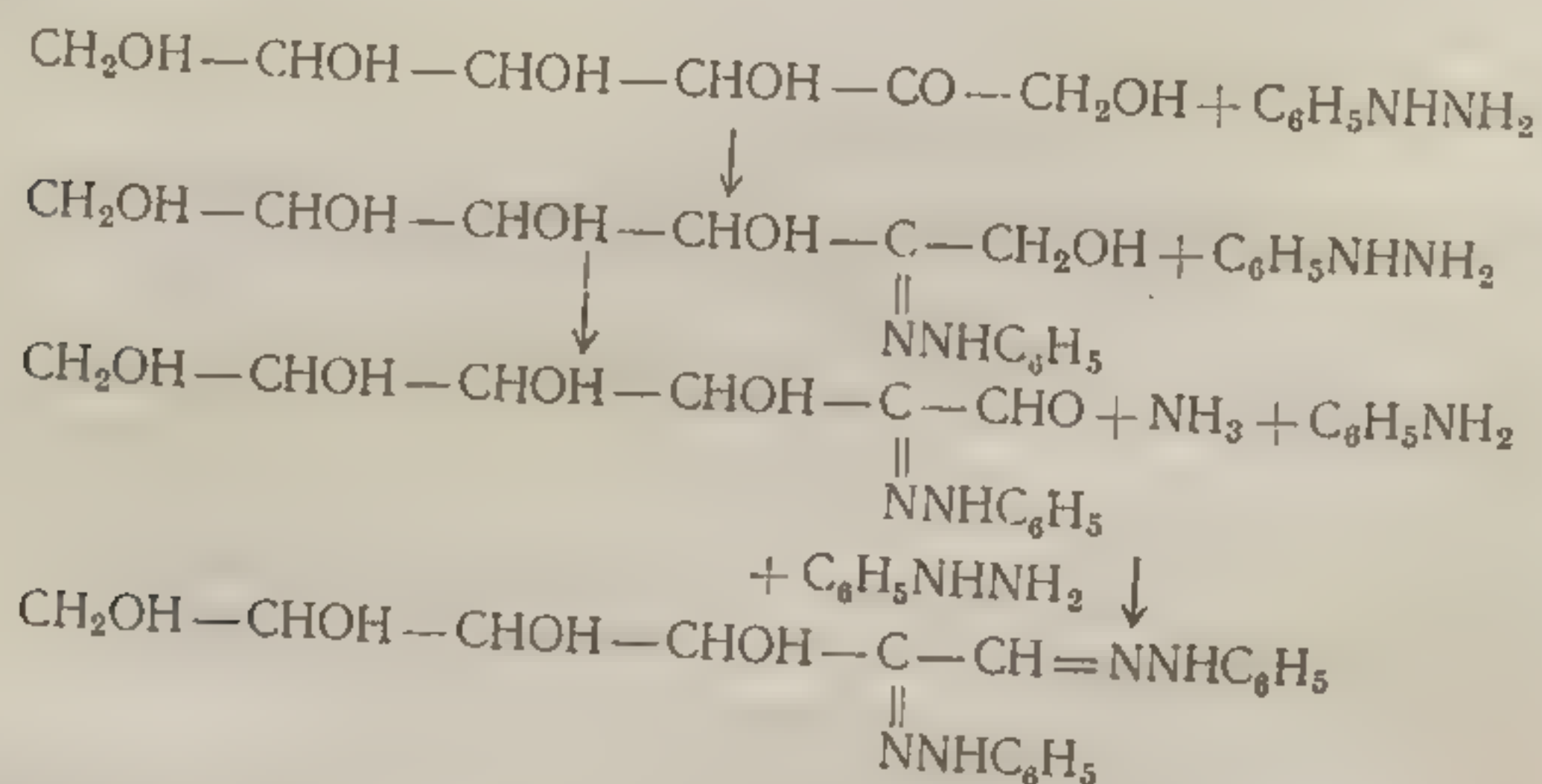
Реакция с фенилгидразином. Из обычных реактивов, применяемых при открытии альдегидной и кетонной групп, наибольшее значение для моносахаридов имеет фенилгидразин (см. стр. 174). Если на альдозу действовать большим избытком фенилгидразина, то реакция не останавливается на стадии образования фенилгидразона, а приводит к образованию продукта, содержащего два фенилгидразиновых остатка и называемого озазоном. Образование озазона объясняется тем, что вторичная спиртовая группа, находящаяся по соседству с альдегидной группой, окисляется до кетогруппы с одновременным восстановлением фенилгидразина до аммиака и анилина. Избыточный фенилгидразин реагирует затем с вновь образовавшейся карбонильной группой, давая озазон [2].

У кетоз первичная спиртовая группа, находящаяся рядом с кетогруппой, окисляется до альдегидной группы, в результате чего также становится возможным образование озазона.

Альдегексозы:



Кетогексозы:



Озазоны представляют собой хорошо кристаллизующиеся вещества, имеющие, по большей части, резкую температуру плавления; поэтому они особенно пригодны для идентификации отдельных сахаров.

d-Глюкоза, *d*-манноза и *d*-фруктоза дают идентичные озазоны, кристаллизующиеся в виде тонких желтых иголок, имеющих т. пл. 205° (повышение температуры бани на 1° за 2—3 сек.); озазон *d*-галактозы плавится при быстром нагревании около 188°; фенилгидразон *d*-глюкозы существует в двух формах, из которых α -форма кристаллизуется в виде тонких листочков, т. пл. 159—160°; β -форма, т. пл. 106—107°.

Получение озазонов. Реактив. 10,0 г солянокислого фенилгидразина растворяют в 80 мл воды, добавляют к раствору 15,0 г ацетата натрия и доливают водой до 100 мл.

20 мл
водной б
лического
плавления
Предел ч
Для
л-бромфен
бензоилг
образуют
нагревани
чтобы
метод [3]
численны

Реакци
нагревани
пентоз—в
дают с α -
синий цве

Раств
5 капель
вливают
появляетс
Более 5 м
и наблюда
тозы 0,00

Реакци
и пример
бирке на
машей со
Раствор м
и затем о
щийся в м
вают водо
висящие
спирт. Ос
жидкость
растворы
вещества
щие полос
сахара да
линии D;
чем после
в зеленой

Реакци
концентри
раствор т
тенком. Г
 β -нафтол
серной ки
Опис
сульфоки
окраски—
целям ид
Цвет
дуцирую
21 К. Бауе

20 мл водного раствора глюкозы (0,5 : 20) нагревают в течение 1 часа на водяной бане с 20,0 мл реактива. Глюкозозон выпадает в виде желтого кристаллического осадка, который отсасывают на стеклянном фильтре. Температуру плавления озона определяют после перекристаллизации его из спирта. Предел чувствительности 0,004 г.

Для идентификации сахаров помимо фенилгидразина применяются также *p*-бромфенилгидразин, *o*-, *m*-нитрофенилгидразины, бензоилгидразин, *p*-бромбензоилгидразин, *o*- и *p*-толилгидразины. В зависимости от условий реакции образуются или гидразоны (при комнатной температуре) или озоны (при нагревании).

Чтобы избежать применения больших количеств, был разработан микрометод [3], позволяющий идентифицировать моносахара при помощи перечисленных реактивов с количествами вещества, не превышающими 1 мг.

Реакция Молиша [4]. В основе этой реакции лежит превращение гексоз при нагревании с концентрированной серной кислотой в оксиметилфурфурол, пентоз—в фурфурол и метилпентоз—в метилфурфурол. Полученные альдегиды дают с α -нафтолом в присутствии серной кислоты окрашенные в красный или синий цвет продукты конденсации.

Раствор 5 мг моносахарида в 2 мл воды наливают в пробирку и добавляют 5 капель 3-процентного спиртового раствора α -нафтола. Затем на дно пробирки вливают 2 мл концентрированной серной кислоты. На границе двух слоев появляется кольцо, окрашенное в фиолетовый (с переходами до красного) цвет. Более 5 мг сахара применять не рекомендуется. Реакция весьма чувствительна и наблюдается еще при концентрации альдоз 0,01%, пентоз 0,001% и фруктозы 0,0005%.

Реакция с нафторезорцином по Толленсу [5]. Несколько крупинок сахара и примерно такое же количество нафторезорцина медленно нагревают в пробирке на маленьком пламени до кипения со смесью равных частей воды и дымящей соляной кислоты ($d=1,19$) и умеренно кипятят в течение 1—3 мин. Раствор мутнеет и становится темным, его оставляют на несколько минут и затем охлаждают под током воды. Жидкость сливают на фильтр, находящийся в маленькой вороночке с припаянной пиккардовской трубкой, и промывают водой до тех пор, пока фильтрат не станет бесцветным. Капли воды, висящие внутри трубки, удаляют при встряхивании и наливают на фильтр спирт. Осадок растворяется, и через фильтр течет более или менее окрашенная жидкость, которую исследуют спектроскопически. Фруктоза и сорбоза дают растворы красивого пурпурно-красного цвета, манноза и глюкоза, а также вещества, превращающиеся в глюкозу после гидролиза, дают растворы, имеющие полосу поглощения в зеленой части спектра, галактоза и содержащие ее сахара дают также линию поглощения в зеленой части и поглощение в области линии *D*; пентозы и особенно метилпентозы дают фиолетовые растворы, причем последние имеют одну полосу поглощения в области линии *D*, а другую в зеленой части спектра.

Реакция с тимолом [6]. Несколько кристалликов сахара нагревают с 10 мл концентрированной соляной кислоты и добавляют 5-процентный спиртовый раствор тимола; появляется яркая красная окраска, часто с пурпурным оттенком. Помимо тимола и другие соединения, например резорцин, α -нафтол, β -нафтол, морфин, кодеин, фенацетин и α -нафтиламин, дают в присутствии серной кислоты цветные реакции с сахарами (см. реакцию Молиша) [7].

Описано также большое число цветных реакций углеводов с диазобензолсульфокислотой, протекающих в присутствии щелочи. Но образующиеся здесь окраски—желтая, розовато-красная и кроваво-красная—не могут служить целям идентификации углеводов [8].

Цветная реакция, позволяющая отличить редуцирующие сахара от нередуцирующих [8]. Около 0,005 г *m*-динитробензола растворяют самое большее

в 5 каплях этилового спирта и добавляют 0,005—0,01 г пробы, разбавляют 2 мл воды, приливают 1—3 капли 1,0 н. раствора щелочи и весьма осторожно подогревают. В присутствии редуцирующих сахаров смесь довольно быстро окрашивается в глубокий фиолетовый цвет, в других случаях практически остается бесцветной.

Изложение метода, позволяющего отличить альдогексозы от кетогексоз при помощи реакции с резорцином, см. [9].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Сахара содержат несколько асимметрических атомов углерода и поэтому являются оптически активными веществами. По величине угла вращения можно вычислить содержание сахара в растворе. Угол вращения, измеряемый в поляриметре, концентрация и удельное вращение связаны между собой следующим уравнением:

$$[\alpha] = \frac{100 \cdot a}{c \cdot l},$$

где a —измеренный угол вращения, l —длина трубки поляриметра в дециметрах и c —количество оптически активного вещества в 100 мл раствора. Чтобы вычислить содержание оптически активного вещества, это уравнение преобразовывают следующим образом:

$$c = \frac{100 \cdot a}{[\alpha] \cdot l}.$$

Если известно удельное вращение вещества и длина трубки, то на основании полученного при измерении угла вращения можно вычислить концентрацию c . Удельное вращение 10-процентного раствора глюкозы при 20° для натриевого света равно 52,74°. Оно не зависит от температуры; присутствие в растворе соляной кислоты не влияет на его величину. Вследствие явлений мутаротации растворы глюкозы подвергаются поляриметрическому измерению только после 24-часового стояния или после кипячения в присутствии не более чем 0,1% аммиака. Измерение вращения сразу после приготовления раствора дает завышенные величины.

Пример определения. Около 0,5 г глюкозы растворяют в 100 мл воды и кипятят. По охлаждении наполняют этим раствором трубку поляриметра длиной 2 дм и измеряют угол вращения, который равняется, предположим, 0,5°. Содержание глюкозы в растворе вычисляют следующим образом:

$$c = \frac{100 \cdot 0,5}{52,74 \cdot 20} = 0,475\%.$$

Для различных сахаров найдены следующие величины удельного вращения ($[\alpha]_D^{20}$):

d -Глюкоза: +52,74° в 10-процентном растворе; эта величина не зависит от температуры, но увеличивается с концентрацией, на нее не влияет присутствие в растворе соляной кислоты.

d -Фруктоза: —93,78° в 10-процентном растворе, содержащем соляную кислоту; не зависит от концентрации и температуры, присутствие спирта понижает эту величину, присутствие соляной кислоты повышает ее.

d -Галактоза: +80,47° в 10-процентном растворе.

Сахароза: +66,47°; не зависит от концентрации и температуры—в пределах от 13 до 22°.

Инвертированный сахар: —20,59° в 10-процентном растворе; не зависит от концентрации, температуры, содержания кислоты и спирта.

Лактоза бе
рации и темне
Мальтоза:
и 20°.

Растворы
после 24-часов

Весовое о
кипячении пр
собранныго в
требуемых ус
однако резуль
нагревая ее в
шивать.

При го
Фелинга: 1. 3
2.173,0 г сегн

Ход о
и второго ра
нагревают до
глюкозы. Сно
закиси меди
проложеннук
переносят по
горячей водо
сутствие мед
вают на газо
коричневого
окись меди
медное числ
или медном

При оп
V (стр. 461)

Вместо
ее в токе во

Предло
без ее пред
бочку с ос
окиси меди
меди в ток
между двум
вавшему в
роду вес м

Реакц
рических с
при соблю
обстоятель
однако ни
определен
ществ, со
медным чи
лах меднь
указанно
раствора

Лактоза безводная: $+55,24^\circ$; лактоза водная: $+52,6^\circ$; не зависит от концентрации и температуры.

Мальтоза: $+137,5^\circ$ при средних концентрациях и температурах между 13 и 20° .

Растворы сахаров, дающих явление мутаротации, исследуются только после 24-часового стояния (примеры отдельных сахаров см. на стр. 329).

ВЕСОВОЙ МЕТОД

Весовое определение основано на образовании осадка закиси меди при кипячении пробы сахара с раствором Фелинга и на взвешивании этого осадка, собранного в фильтровальной трубочке Аллина. При точном соблюдении требуемых условий удастся получить вполне удовлетворительные результаты; однако результаты будут еще точнее, если полученную закись меди превратить, нагревая ее в трубочке в токе кислорода, в окись меди и в таком виде взвешивать.

Приготовление необходимых растворов. Раствор Фелинга: 1. $34,0$ г кристаллического сульфата меди растворяют в 500 мл воды; 2. $173,0$ г сегнетовой соли и $50,0$ г едкого натра растворяют в 500 мл воды.

Ход определения. В фарфоровую чашку вливают по 20 мл первого и второго растворов Фелинга и разбавляют при перемешивании 20 мл воды, нагревают до кипения и вливают 20 мл примерно $0,2$ -процентного раствора глюкозы. Снова нагревают до кипения и кипятят в течение точно 2 мин. Осадок закиси меди отфильтровывают от еще горячего раствора через трубку Аллина, проложенную длинноволокнистым, тщательно очищенным асбестом. Осадок переносят полностью при помощи горячей воды на фильтр и промывают также горячей водой до тех пор, пока фильтрат не перестанет давать реакции на присутствие меди. Трубочку с осадком высушивают в эксикаторе и затем нагревают на газовой горелке в токе кислорода до полного превращения красновато-коричневого осадка закиси меди в черный порошок окиси меди. По охлаждении окись меди взвешивают и по ее количеству вычисляют количество меди или медное число. Содержание глюкозы, отвечающее найденному количеству меди или медному числу, находят в специальных таблицах (табл. III, стр. 455).

При определении молочного сахара (6 мин. кипячения) пользуются табл. V (стр. 461).

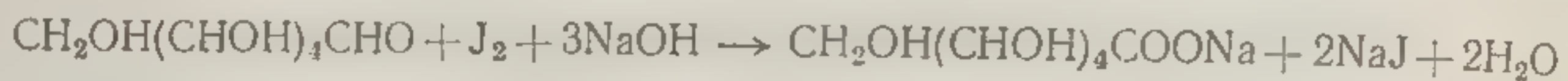
Вместо того чтобы окислять закись меди до окиси, можно восстанавливать ее в токе водорода до металлической меди и в таком виде взвешивать.

Предложено [10] также фильтровать закись меди через трубочку Аллина без ее предварительного высушивания и взвешивания; затем высушивать трубочку с осадком при 120 — 130° и окислять закись меди в токе кислорода до окиси меди. Трубочку с окисью меди взвешивают, восстанавливают окись меди в токе водорода до металлической меди и снова взвешивают. Разность между двумя взвешиваниями соответствует количеству кислорода, присутствовавшему в окиси меди. Умножая этот вес на $3,9731$, находят отвечающий кислороду вес меди и затем по таблицам—соответствующее количество глюкозы.

Реакция восстановления меди глюкозой не протекает в строго стехиометрических отношениях; воспроизводимые результаты удастся получить только при соблюдении до мельчайших подробностей всех условий определения. Это обстоятельство вызвало появление многочисленных видоизменений метода, однако ни в какой мере не устраняющих прежних недостатков и трудностей определения. На основании результатов, полученных при анализе чистых веществ, составлены таблицы зависимости между найденным количеством меди, медным числом и количеством сахара. Эти данные пригодны лишь в тех пределах медных чисел, которые приведены в таблицах и найдены опытным путем для указанного метода. Исследование свойств раствора Фелинга и влияние на титр раствора температуры смешения растворов см. [11].

ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ

Окисление гипоиодитом [12]. Альдогексозы окисляются при действии щелочных растворов иода в соответственных условиях в гексоновые кислоты. Течение реакции окисления зависит от количества и концентрации применяемой щелочи. Слишком концентрированные щелочные растворы замедляют реакцию окисления альдогексоз настолько, что за время реакции протекает и более глубокое окисление полученных гексоновых кислот; с другой стороны, количество щелочи должно быть вполне достаточным, чтобы нейтрализовать полностью полученные гексоновые кислоты:



Ромийну [13] удалось первому показать, что окисление гипоиодитом позволяет определять альдозы в присутствии кетоз. Затем этим методом заинтересовались и другие исследователи [14], и Вильштеттер и Шедель [15] дали методику определения глюкозы. В последующие годы окисление гипоиодитом подвергалось неоднократному изучению как с целью использования этой реакции при определении помимо глюкозы других сахаров, так и с целью устранения ошибок, обнаруженных во многих случаях. Наиболее подробное исследование этого метода принадлежит Кольтгофу [16]. В зависимости от применяемого щелочного агента различают иодометрический щелочной метод [15, 16] и иодометрический содовый метод.

Иодометрический щелочной метод [16]. 10 мл раствора сахара, содержащего не свыше 1,1% глюкозы, вливают в колбу с притертой пробкой, прибавляют 25 мл 0,1 н. раствора иода и при перемешивании 30 мл 0,1 н. раствора едкого натра. Смесь оставляют стоять в закрытой колбе в течение 3—10 мин., затем подкисляют разбавленной серной или соляной кислотой и титруют избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

Кроме глюкозы этим методом могут быть определены галактоза, арабиноза и мальтоза, причем безразлично, будет ли избыток иода оттитрован через 5 или 15 мин. Для лактозы дело обстоит несколько иначе: скорость реакции между гипоиодитом и лактозой меньше, чем у глюкозы, поэтому титрование избытка иода производится не ранее чем после 10-минутного стояния.

Трудности в определении наблюдаются в тех случаях, когда наряду с альдогексозами присутствуют сахароза или фруктоза; наоборот, присутствие маннита, глицерина, мочевины, неорганических солей, как правило, не отражается на определении альдоз, а если и влияет, то в незначительной степени.

Лактозу в присутствии больших количеств сахарозы рекомендуется определять по содовому методу.

Иодометрический содовый метод [17]. 10 мл 0,09—0,12-процентного раствора сахара вливают в колбу с притертой пробкой, добавляют 25 мл 0,1 н. раствора иода и 15 мл 2,0 н. раствора карбоната натрия, оставляют стоять в течение 30 мин., подкисляют осторожно 10 мл 4,0 н. раствора соляной или серной кислоты и титруют избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата.

Разработаны также особые условия определения лактозы в молоке, а также глюкозы в присутствии других сахаров в таких смесях, которые могут встретиться в практике [16, 18].

Объемное определение сахаров раствором Фелинга. При изучении метода определения сахаров раствором Фелинга естественно возник вопрос о возможности изменения этого метода из весового в объемный. Такое изменение допустимо, если пользоваться раствором Фелинга, в котором точно известно содержание меди, и вычислять количество восстановленной меди по остатку неизрасходованной двухвалентной меди, определяемой иодометрически.

Нет никакой необходимости удалять осадок закиси меди, образующейся при реакции, и это обстоятельство значительно облегчает все определение.

Хотя за
при подк
щается
окислени
бежать,
сразу п
для пре

При
ствующи
так как
в данно
меди (II
пришлос
по предл
одинако
тозы, га

Х о
1.34,64
соли и

В к
пипетко
хара, со
чтобы о
газовой
диаметр
кипятят
чтобы о
ния в п
колбу б
калия,
кислоты
переме
окраск
ровыва
окраше
ставят
расход
находя

Тр
сахара
в течен
1 мл 1
Б
так ка
Превр
ниям

С
тиосу.

Хотя закись меди под действием иодистоводородной кислоты, выделяющейся при подкислении серной кислотой из иодида калия, весьма быстро превращается в иодид меди [1], но все-таки приходится остерегаться возможности окисления солей меди (I) кислородом воздуха. Такого окисления можно избежать, если добавлять иодид калия перед подкислением, чтобы в смеси сразу присутствовала иодистоводородная кислота в количестве, достаточном для превращения всей закиси меди в иодид.

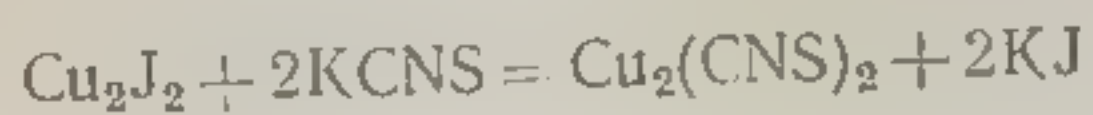
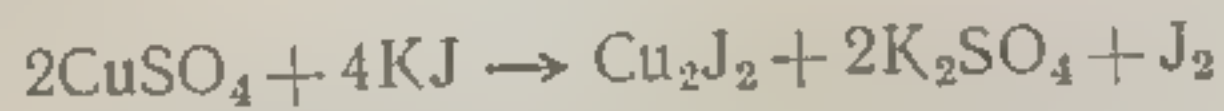
Применение объемного метода вначале затруднялось отсутствием соответствующих таблиц для вычисления количества сахара по количеству меди, так как прежние таблицы, предназначенные для весового метода, оказались в данном случае непригодными. Так как реакция окисления сахаров окисью меди (II) зависит от концентрации меди и щелочности растворов, то Шоорлю пришлось составлять новую таблицу для вычисления результатов анализа по предложенному им объемному методу [19]. Условия определения по Шоорлю одинаковы для глюкозы, фруктозы, инвертированного сахара, лактозы, мальтозы, галактозы, маннозы, арабинозы, ксилозы и рамнозы.

Ход определения. Необходимые растворы: 1. 34,64 г кристаллического сульфата меди в 500 мл раствора; 2. 173 г сегнетовой соли и 50 г едкого натра в 500 мл раствора.

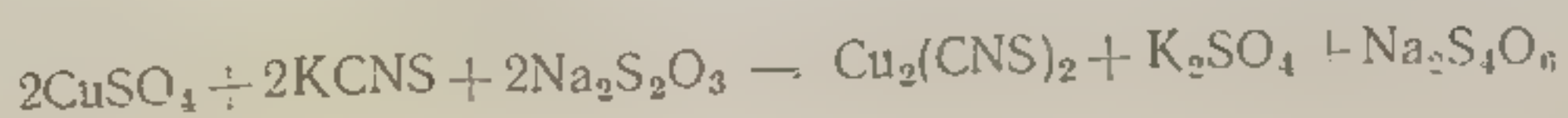
В коническую колбу из стойкого стекла емкостью 200—300 мл вливают пипеткой 10 мл раствора 1, затем 10 мл раствора 2 и добавляют раствор сахара, содержащий самое большее 100 мг сахара; смесь разбавляют водой так, чтобы общий объем составлял 50 мл. Этот раствор нагревают на маленькой газовой горелке, поставив колбу на асбестовую пластинку с круглым вырезом диаметром около 6 см. Смесь нагревают до кипения в течение 3 мин. и затем кипятят в течение точно 2 мин. Кипение должно происходить умеренно так, чтобы объем жидкости в колбе заметно не изменялся; для уменьшения испарения в горло колбы вставляют маленькую воронку. По окончании кипячения колбу быстро охлаждают холодной водой до 25°, добавляют к смеси 3 г иодида калия, растворенного не более чем в 10 мл воды, 10 мл 25-процентной серной кислоты (1 объем кислоты и 6 объемов воды). Тотчас же при непрерывном перемешивании титруют 0,1 н. раствором тиосульфата до перехода коричневой окраски в желтую, затем вливают 10 мл раствора крахмала и медленно дотитровывают раствор до полного исчезновения синей окраски. Раствор остается окрашенным в кремовый цвет, присущий иодиду меди (I). В таких же условиях ставят контрольный опыт. Расход тиосульфата в основном опыте вычитают из расхода тиосульфата при контрольном определении и по этому количеству находят по табл. VI (стр. 464) содержание сахара.

Тростниковый сахар перед определением инвертируют. С этой целью 5 г сахара растворяют в 50 мл 0,02 н. раствора соляной кислоты и нагревают в течение 30 мин. на кипящей водяной бане. После охлаждения нейтрализуют 1 мл 1,0 н. раствора щелочи и разбавляют до объема 500 мл.

Было предложено большую часть иодида заменить роданидом калия, так как роданид меди (I) почти в 10 раз менее растворим, чем иодид меди (I). Превращение протекает быстро и нацело согласно нижеследующим уравнениям [20]:



Соли меди превращаются в роданиды и без участия иодида калия, причем тиосульфат со свободным роданом дает роданид натрия и тетрагидрат натрия:



При определении глюкозы в моче рекомендуется применять вместо раствора Фелинга более устойчивый раствор из 36 г кристаллического сульфата меди, 200 г триэтаноламина и 50 г едкого натра, разбавленных водой до 1 л [21]. Определение ведут по иодид-роданидному методу. Для пересчета пользуются таблицами, указывающими величину фактора в зависимости от израсходованного количества тиосульфата.

Для количественного определения моносахаров использована и реакция их с периодатами, свойственная вообще соединениям с несколькими гидроксильными группами, стоящими рядом. Образующаяся при окислении муравьиная кислота титруется 1,0 н. раствором щелочи в присутствии метилового красного. Так как сам периодат натрия нейтрален по отношению к метиловому красному только в весьма разбавленных растворах, то перед титрованием большую часть его удаляют, осаждавая нитратом калия в виде трудно растворимого периодата калия. 1 моль глицерина дает 1 моль муравьиной кислоты, 1 моль эритрита—2 моля муравьиной кислоты.

При иодометрическом определении избыток периодата титруют в буферном растворе при рН, равном 4,4—7,0, после добавления иодида калия [22]. Реакция протекает следующим образом:

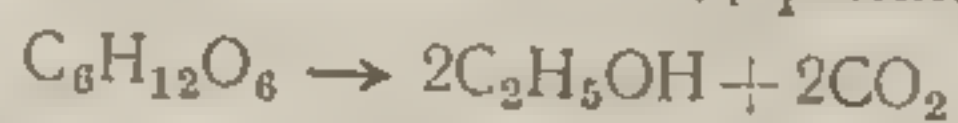


Этот метод пригоден для определения глюкозы, а также маннита и др.

Свойство сахаров давать сахараты металлов также использовано для количественного их определения [23]. Описание метода количественного анализа смесей сахаров при помощи хроматографии на бумаге см. [24].

ЭНЗИМАТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ, СБРАЖИВАНИЕ САХАРОВ

Некоторые виды сахаров под влиянием дрожжей превращаются в этиловый спирт и углекислоту. Реакция протекает почти количественно, поэтому может быть применена для определения содержания сбраживаемых сахаров:



Количество сбраживаемого сахара вычисляется на основании объема выделившейся углекислоты. Определение производят в специальном приборе, в котором измеряется объем выделившейся углекислоты. Эти приборы имеют различную форму; так как они предназначаются в основном для определения глюкозы, то измерительная трубка их градуируется сразу на процентное содержание глюкозы. При исследовании иных, нежели глюкоза, сахаров в показание измерительной трубки необходимо внести соответствующую поправку. Метод сбраживания применяется главным образом при клинических химических анализах.

К числу сбраживаемых сахаров относятся *d*-глюкоза, *d*-манноза, *d*-фруктоза и в определенных условиях *d*-галактоза. Наиболее простая форма прибора изображена на рис. 20. Ниже дается описание несколько более сложного прибора, применяемого с успехом во многих лабораториях и пригодного для определения сбраживаемых сахаров в присутствии несбраживаемых (рис. 21).

Прибор смонтирован на доске, которая подвешивается в лаборатории в таком месте, где господствует температура, близкая к 20°. Новый прибор необходимо наполнить ртутью, для чего манометрическую трубку А снимают с доски и вливают через верхнее отверстие ртуть в таком количестве, чтобы уровень ее, когда трубка будет установлена на доску, стоял в левом колене против нулевого деления. Наполненную манометрическую трубку при помощи зажимов Г и Д укрепляют наглухо на доске. В колбочку для брожения В вливают маленькой пипеткой 0,5 мл испытуемого раствора сахара, например мочи, содержащей сахар. Применение пипетки упрощает наполнение прибора и препятствует попаданию раствора на стенки горла колбы. Кусочек дрожжей

величиной с горошину растирают в маленькой фарфоровой чашечке с двойным количеством воды и 2—3 капли полученной кашицы вносят пипеткой в исследуемый раствор сахара. Пришлифованную часть короткого колена трубки смазывают пчелиным воском, стараясь не закрыть маленького отверстия на шлифованной части трубки и другого отверстия в шлифе горла колбы. Эти отверстия предназначены для регулирования давления внутри прибора. Колбочку присоединяют к манометрической трубке таким образом, чтобы отверстие в горле колбы совпало с отверстием в трубке. Уровень ртути должен сохранять свое положение против нулевого деления. Если же положение ртути изменилось, то следует прочистить оба отверстия иголкой, так как они бывают забиты

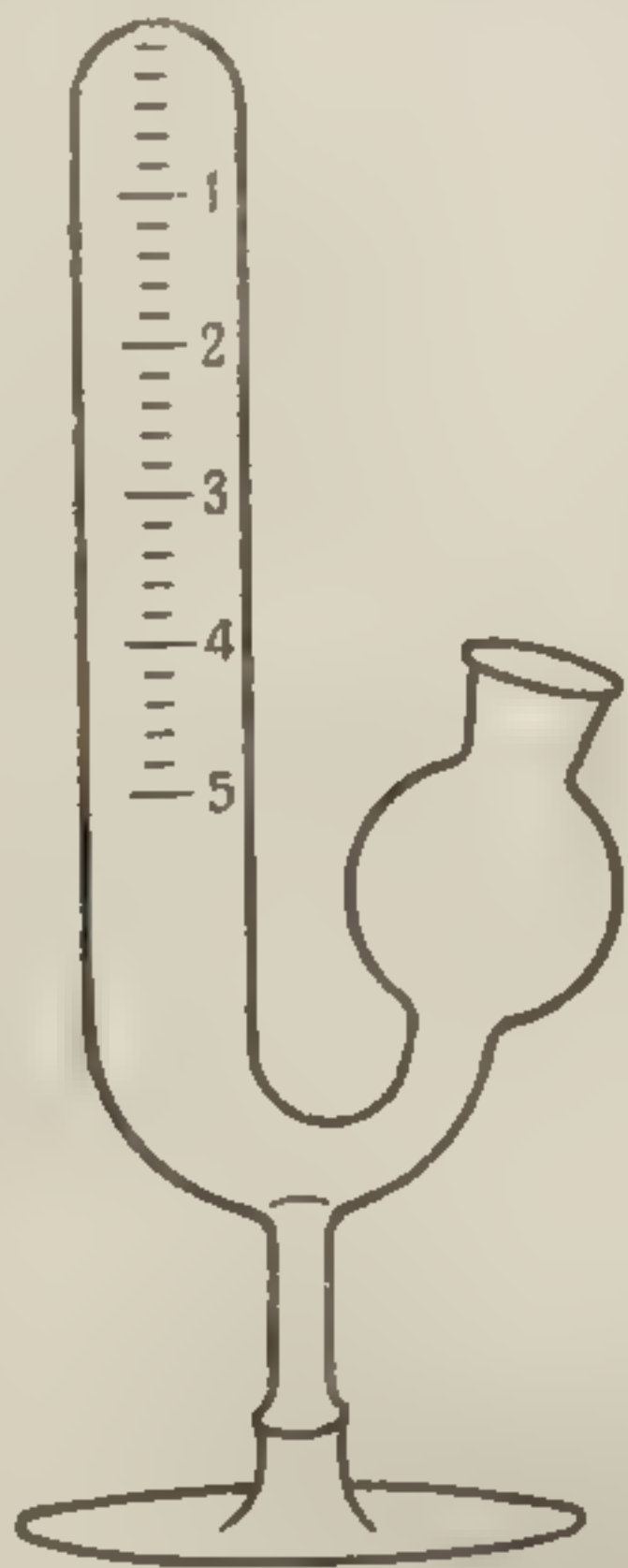


Рис. 20.

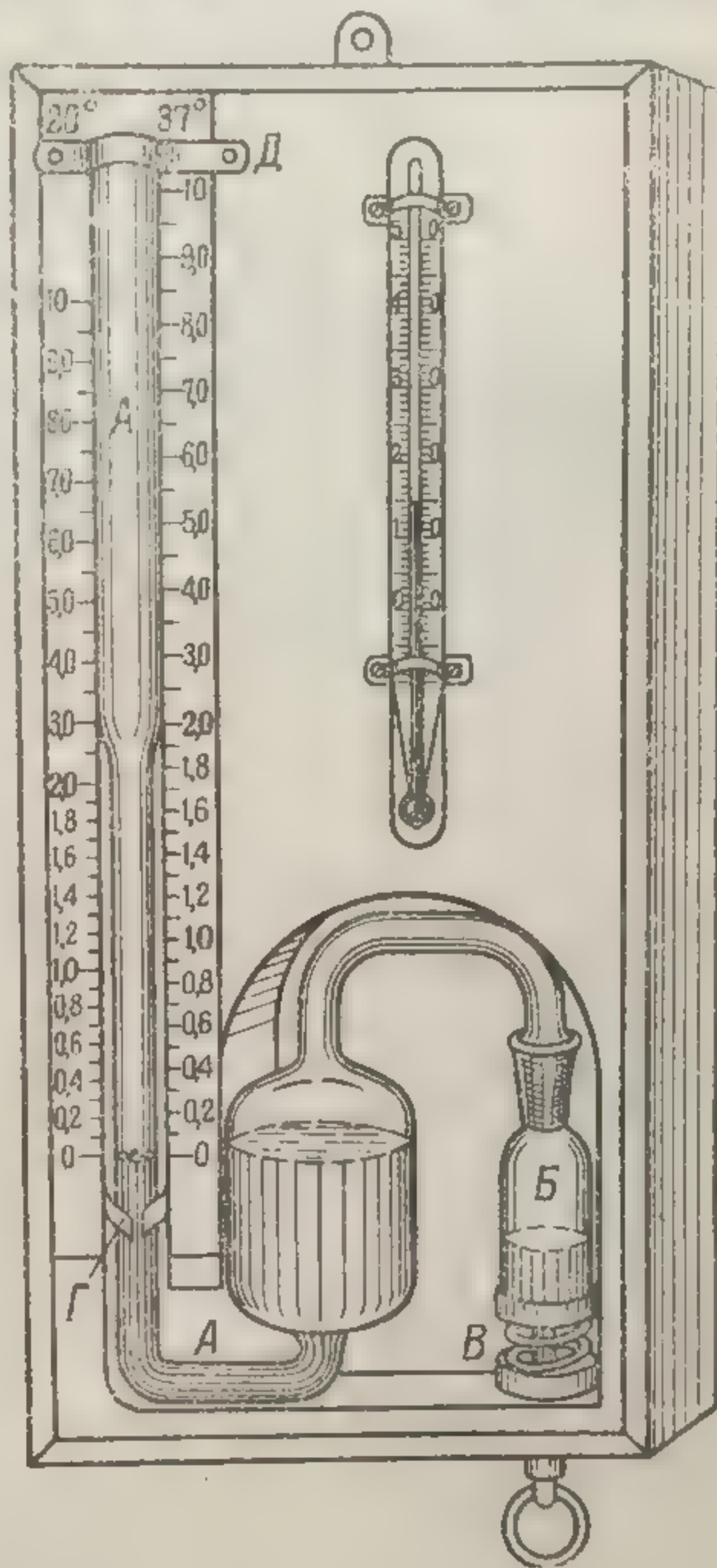


Рис. 21.

воском. Колбочку слегка поворачивают, прижимая ее кверху и отводя несколько в сторону горло, тем самым прерывая сообщение с наружным воздухом. Затем изогнутую трубку вдвигают в углубление, сделанное в доске, причем несколько освобождают колбочку, оттягивая пружину В книзу. Назначение пружины—придерживать снизу колбочку, не позволяя ей открываться и противодействуя обратному давлению углекислоты.

Во время брожения ртуть в длинном колене поднимается. На шкале нанесены деления, отвечающие непосредственно содержанию глюкозы в испытуемом растворе, причем имеются две шкалы: одна для отсчетов при комнатной температуре, другая—при 37°. Брожение заканчивается полностью при комнатной температуре за 24 часа, в термостате при 37° в случае растворов, имеющих концентрацию глюкозы не выше 5%,—за 3—4 часа, а при концентрации 6%—за 6 час. Конец брожения может быть обнаружен по полному просветлению мутного вначале раствора и по оседанию дрожжей.

Предложен точный метод определения сбраживаемых сахаров в сульфитных щелоках, пригодный и для определения сахаров в солодовом заторе, пивном сусле и бродильных растворах мелассы, патоки и осахаренной древесины, а также в моче, в сыворотке, в вытяжках из животных тканей. Этим методом можно определять содержание углекислоты в пиве и в других напитках (25).

Описание быстрого метода определения сбраживаемых сахаров в сульфитных щелоках см. [26].

ПЕНТОЗЫ $C_5H_{10}O_5$

М. в. 150,13

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

Реакция Биала [27]. Открытие основано на образовании фурфурола при действии на пентозы концентрированной соляной кислоты и на конденсации его с орцином в присутствии следов хлорида железа (III).

Приготовление реактива. 0,25 г орцина растворяют в 125 мл 25-процентной соляной кислоты и добавляют к раствору 5 капель раствора хлорида железа (III).

5 мл 0,1-процентного раствора пентозы обрабатывают двойным объемом реактива и кипятят в течение 1—2 мин. Появляется синевато-зеленая окраска, которая извлекается амиловым спиртом.

Глюкоза и лактоза не дают этой реакции и только при повторном кипячении и после добавления реактива смесь окрашивается, но не в зеленый, а в коричневый цвет. Кетозы (фруктоза) дают коричневую окраску без повторного нагревания [28].

Реакция Толленса [29]. Открытие также основано на образовании из пентоз фурфурола, но далее фурфурол конденсируют вместо орцина с флороглюцином, причем появляется фиолетовая окраска.

5 мл 0,1-процентного раствора пентозы смешивают с равным объемом 38-процентной соляной кислоты, добавляют около 20 мг флороглюцина и кипятят смесь самое большее в течение 2 мин. Смесь охлаждают холодной водой; немедленно появляется фиолетовая окраска. Целый ряд различных фенолов дает подобные цветные реакции; раствор пентозы обрабатывают несколькими каплями спиртового раствора фенола и подслаивают равным объемом серной кислоты. α -Нафтол дает красное кольцо; β -нафтол через некоторое время — синее кольцо.

ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕНТОЗ

Количественное определение пентоз основано на превращении их в фурфурол под действием соляной кислоты, на отгонке фурфурола с водяным паром и титровании его бромом [30].

Точно взвешенное количество пробы обрабатывают в колбе емкостью 750 мл 12-процентной соляной кислотой в количестве 200 мл и при одновременном нагревании колбы медленно пропускают водяной пар до начала кипения; нагревание колбы прекращают, а отгонку паром продолжают до тех пор, пока капля перегона не перестанет давать красной окраски на бумажке, смоченной раствором ацетата анилина. Дистиллят разбавляют до 500 мл 12-процентной соляной кислотой и к 200 мл полученного раствора в колбе с шлифованной пробкой прибавляют 25 мл раствора бромата-бромиды калия (3,0 г бромата калия, 50,0 г бромиды калия в 1 л воды), оставляют стоять в течение получаса, обрабатывают 10 мл 10-процентного раствора иодида калия и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала. Количество тиосульфата, израсходованного на титрование, вычитают из количества, израсходованного в контрольном опыте, и по разности вычисляют содержание фурфурола. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 0,0024 г фурфурола.

Определению мешает присутствие азотной кислоты и ее солей, приводящих к потере фурфурола. Нитраты удаляют, осаждая их нитроном перед перегонкой с паром. Наиболее важное значение из пентоз имеет *l*-арабиноза, кристаллизующаяся в виде игл, легко растворимых в воде; т. пл. 159°.

ГЕКСОЗЫ $C_6H_{12}O_6$

М. в. 180,16

d-ГЛЮКОЗА, ВИНОГРАДНЫЙ САХАР

d-Глюкоза существует в виде двух изомерных форм, обозначаемых как α - и β -глюкоза; имеет строение полуацетала. Обычная глюкоза— α -форма; она получается при кристаллизации из водных растворов на холоду или из кипящих насыщенных спиртовых растворов.

В первом случае глюкоза кристаллизуется с одной молекулой воды в табличках, собранных в виде бородавок; во втором случае—в виде игл или столбиков, не содержащих воды; т. пл. 146°. Удельное вращение 5-процентного раствора глюкозы сразу после растворения равно 109—110°, постепенно уменьшаясь, оно доходит до 52° (явление мутаротации). *d*-Глюкозозон, тонкие желтые иглочки, т. пл. 205° (см. стр. 320); его растворы имеют левое вращение; при действии концентрированной соляной кислоты распадается на фенилгидразин и глюкозон.

Глюкоза относится к сбраживаемым сахарам и превращается дрожжами в этиловый спирт и углекислоту; бактериями молочнокислого брожения—в неактивную молочную кислоту наряду с небольшим количеством янтарной, муравьиной и уксусной кислот; бактериями маслянокислого брожения—в масляную, молочную, уксусную, муравьиную и угольную кислоты; *Mucoderma acetii* превращает глюкозу в присутствии воздуха в уксусную, глюконовую кислоты и этиловый спирт; различные виды *Citromyces*—в лимонную кислоту и некоторые другие плесневые грибки—в слизистые декстраны.

d-Глюкоза восстанавливает раствор Фелинга, раствор Нилендера и метиленовую синь (см. выше), медленно окрашивает в красный цвет фуксиносернистую кислоту. Остальные реакции см. выше и на стр. 330.

d-ГАЛАКТОЗА

d-Галактоза кристаллизуется из воды с одной молекулой кристаллизационной воды в виде крупных призм, из метилового и этилового спиртов—в виде безводных шестиугольных табличек.

Безводная галактоза плавится при 164°; она подобно глюкозе дает явление мутаротации, окончательная величина вращения 10-процентного водного раствора $[\alpha]_D^{20} = +81,47^\circ$. Галактоза способна к спиртовому брожению, но сбраживается в присутствии пивных дрожжей значительно медленнее, чем *d*-глюкоза и *d*-фруктоза. Галактоза окисляется азотной кислотой в слизевую кислоту; дает все общие реакции, свойственные альдозам (см. выше). Озозон галактозы, т. пл. 188° (при быстром нагревании).

d-МАННОЗА

d-Манноза кристаллизуется в ромбической системе, т. пл. 132°, имеет в чистом состоянии приятный сладкий вкус, легко растворима в воде, трудно—в спирте и нерастворима в эфире. Свежеприготовленные растворы галактозы в спирте и нерастворима в эфире. Свежеприготовленные растворы галактозы вращают влево, но позднее знак вращения меняется и окончательная величина $[\alpha]_D^{20}$ равна +14,25° ($c=2$).

С фенилгидразином образует озозон, идентичный озозонам *d*-глюкозы и *d*-фруктозы (см. Фруктоза). Дает все общие реакции, свойственные альдозам.

d-ФРУКТОЗА

d-Фруктоза кристаллизуется из спиртовых растворов в виде твердых, мало гигроскопичных безводных кристаллов ромбической системы, из концентрированных водных растворов—в виде игл состава $2C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$, т. пл. 95° . Обладает сильным левым вращением, более сильным, чем правое вращение глюкозы, показывает слабую мутаротацию, начальное вращение $[\alpha]_D^{20} = -133,5^\circ$, конечное вращение $[\alpha]_D^{20} = -93^\circ$ ($c=10$); вращение значительно изменяется с температурой.

Фруктоза восстанавливает раствор Фелинга, способна к ферментативному брожению подобно глюкозе. С фенилгидразом дает озазон, идентичный озазонам глюкозы и маннозы. При кипячении с соляной кислотой превращается в оксиметилфурфурол и смесь гуминовых веществ.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Отличие фруктозы от других сахаров. На маленькую фарфоровую пластинку помещают 0,01—0,03 г фруктозы и приливают 3—5 капель 2,0 н. раствора едкого кали или натра. В полученный раствор вносят кусочек твердого едкого кали или натра; в течение полминуты вокруг твердой щелочи появляется красный ободок и затем вся жидкость постепенно окрашивается в кроваво-красный цвет. Сахароза окраски не дает, d-глюкоза, d-манноза, d-галактоза, мальтоза и декстрин дают желтоватую окраску, ксилроза, рамноза и лактоза желтую окраску [31].

Отличить фруктозу от глюкозы удастся также при помощи следующей реакции: к 0,06—0,1 г исследуемой гексозы, помещенной в пробирку, добавляют 10—15 мг серы в порошке, 1—2 мг глицерина и 1—2 капли раствора ацетата свинца. После короткого нагревания содержимое пробирки окрашивается в присутствии фруктозы в черный цвет, в присутствии глюкозы остается бесцветным [32].

Реакция с резорцином и соляной кислотой. 0,02 г фруктозы обрабатывают при нагревании 5 мл 1-процентного спиртового раствора резорцина и 1 мл дымящей соляной кислоты, через 1—2 мин. появляется яркокрасная окраска и растворимый в спирте осадок. Помимо фруктозы эту реакцию дает также и тростниковый сахар и иногда глюкоза; наоборот, галактоза, мальтоза и лактоза окраски не дают [31a].

Реакция с дифениламином [33]. 1 мл разбавленного раствора фруктозы обрабатывают 8—10 каплями 20-процентного спиртового раствора дифениламина и 1 мл концентрированной соляной кислоты и кипятят смесь в течение 60 сек. Если в пробе фруктоза отсутствует, то раствор остается бесцветным, в присутствии фруктозы при концентрации 0,05% уже через 40 сек. появляется характерная синяя окраска. В растворах, содержащих 2,5—5% глюкозы, при 20-кратном разбавлении в условиях реакции даже через 60 сек. окраска не появляется, ■ то время как присутствие 0,1% фруктозы после кипячения в течение 40 сек. дает положительную реакцию. Эта проба пригодна для открытия фруктозы в моче, но при условии не слишком высокого содержания глюкозы. Сахароза в результате инверсии также дает синюю окраску.

Реакция с окисью селена. Примерно 5 мл раствора фруктозы обрабатывают несколькими каплями соляной кислоты и вносят несколько миллиграммов окиси селена. После кипячения выделяется красный коллоидный осадок селена. Реакция специфична для фруктозы.

ДИСАХАРИДЫ $C_{12}H_{22}O_{11}$

М. в. 342,30

Дисахариды в отношении анализа можно разделить на две группы: на непосредственно восстанавливающие раствор Фелинга и на восстанавливающие этот раствор только после расщепления на моносахара.

К непереносимым сахарам и м...

Лактоза растворима в 2,5 частях воды при 125° , при 200° плавится в α-форму; при комнатной температуре явление мутаротации не наблюдается. Лактоза растворима в воде и под влиянием ферментов...

Несколько растворов окисленной фруктозы окисляется фенилгидразином. О кол...

Сахароза растворима в воде, одна часть сахара растворяется в 100 частях воды при 100° . Плохо растворима в спирте. Лактоза растворима в воде, темнеет (мутаротация) при нагревании. Сахароза при нагревании превращается в карамель. Сахароза имеет сладкий вкус, дает сахарный сироп...

Весовая проба. Предварительно фруктозу растворяют в небольшом количестве воды с правого сахара, а затем в 10 мл воды. Х о... того в 10 мл кислоты $65-70^\circ$. При постановке в мерную колбу с водой и 50 мл. Осадок з...

К непосредственно редуцирующим сахарам относятся лактоза, молочный сахар и мальтоза (солодовый сахар), к нередуцирующим—сахароза.

ЛАКТОЗА, МОЛОЧНЫЙ САХАР

Лактоза кристаллизуется в виде больших белых твердых кристаллов из водных растворов с одной молекулой воды; растворяется в 6 частях холодной и 2,5 части кипящей воды. Кристаллизационная вода отщепляется только при 125° , при более высокой температуре лактоза темнеет и при температуре около 200° плавится с разложением. Безводную форму этой лактозы обозначают как α -форму; β -форму получают в виде больших кристаллов кристаллизацией не при комнатной температуре, а при 95° . Водные растворы лактозы показывают явление мутаротации, окончательная величина вращения $[\alpha]_D^{20} = +55,30^{\circ}$ в пересчете на безводную лактозу. При действии разбавленных минеральных кислот лактоза распадается на d -галактозу и d -глюкозу; это расщепление протекает и под влиянием некоторых ферментов, называемых лактазами. Лактоза способна к ферментативному спиртовому и молочнокислому брожениям.

ОТКРЫТИЕ САХАРОЗЫ В МОЛОЧНОМ САХАРЕ [34]

Несколько миллиграммов пробы размешивают с каплей 2-процентного раствора α -нафтола в глицерине ($d=1,26$) и добавляют к смеси каплю концентрированной серной кислоты. Через некоторое время вокруг частиц сахара появляется фиолетовое кольцо. Этим путем удается обнаружить до 0,1% сахарозы.

О количественном определении см. на стр. 323 и 325.

САХАРОЗА, ТРОСТНИКОВЫЙ САХАР

Сахароза кристаллизуется в крупных кристаллах моноклинной системы; одна часть сахарозы растворяется при 20° в половинном количестве воды; плохо растворима в спирте. Температура плавления сахарозы, перекристаллизованной из спирта, $179-180^{\circ}$; при более высокой температуре сахароза темнеет (карамелизация); сахароза не реагирует с фенилгидразином, не восстанавливает раствора Фелинга и не изменяется под действием щелочей. При нагревании с кислотами или под влиянием инвертазы (фермент дрожжей) сахароза распадается на d -глюкозу и d -фруктозу. Водные растворы сахарозы имеют правое вращение $[\alpha]_D^{20} = +66,5^{\circ}$. С сильными основаниями сахароза дает сахараты.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Весовое определение. Весовое определение сахарозы производится после предварительного расщепления ее под действием соляной кислоты на глюкозу и фруктозу. Так как это расщепление сопровождается изменением вращения с правого на левое, то эту реакцию принято называть инверсией тростникового сахара, а полученную смесь глюкозы и фруктозы инвертированным сахаром.

Ход определения. К 75 мл раствора тростникового сахара, налитого в широкогорлую коническую колбу, прибавляют 5 мл дымящей соляной кислоты ($d=1,19$), подвешивают колбу в водяную баню, имеющую температуру $65-70^{\circ}$, и следят за температурой по термометру, погруженному в раствор. При постоянном перемешивании смесь держат в течение 5 мин. при температуре $67-70^{\circ}$, затем точно нейтрализуют твердым карбонатом натрия. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, смывают остаток водой и доливают до метки.

Для дальнейшего анализа берут такой объем полученного раствора, который содержит не больше 0,245 г инвертированного сахара; его смешивают на холоду со смесью, составленной из 25 мл раствора 1, 25 мл раствора 2 Фелинга и 50 мл воды. Нагревают до кипения и кипятят смесь в течение точно 2 мин. Осадок закиси меди обрабатывают далее, как это описано на стр. 323, вычисляют

по найденному количеству окиси меди количество меди и находят по таблицам соответствующее количество инвертированного сахара. Эта величина, умноженная на 0,95, равняется весу сахарозы.

Поляриметрическое определение. 26,0 г сахарозы (при определении в обычном полутеневом приборе) растворяют в 80 мл воды при температуре 20° в мерной колбе емкостью 100 мл, добавляют в случае необходимости 3—5 мл кашицы из отбеленной глины и 1—2 мл основного ацетата свинца, доливают до метки, перемешивают, фильтруют и измеряют вращение раствора в трубке длиной 200 мм.

Рефрактометрическое определение. Содержание сахара в чистых водных растворах сахарозы может быть определено на основании показателя преломления, измеряемого в рефрактометре при 20—28°. Содержание сахара находят по специальным таблицам, где приведены показатели преломления для растворов сахара различной концентрации (см. стр. 467). Описание метода определения сахарозы ■ рафинозы в мелассе см. [35].

МАЛЬТОЗА, СОЛОДОВЫЙ САХАР

Мальтоза кристаллизуется в виде тонких игл с одной молекулой воды, медленно испаряющейся в вакууме при 95°. Мальтоза очень хорошо растворяется в воде; водные растворы ее показывают явление мутаротации. Конечное вращение $[\alpha]_D^{20} = +129^\circ$ (в пересчете на безводное вещество). Мальтоза восстанавливает раствор Фелинга и дает с фенилгидразином озазон, т. пл. 206°; разбавленные минеральные кислоты расщепляют мальтозу на 2 молекулы глюкозы. Мальтоза легко сбраживается дрожжами.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ САХАРОВ В СМЕСЯХ

В практической работе часто приходится сталкиваться с вопросом определения отдельных сахаров, находящихся в смеси друг с другом. Относительно просто обстоит дело в том случае, когда приходится определять редуцирующие сахара в присутствии нередуцирующих, например глюкозу в присутствии сахарозы. Непосредственно определяют содержание глюкозы и затем, после инверсии, количество инвертированного сахара и глюкозы вместе. По разности между найденными количествами меди по таблицам находят содержание инвертированного сахара, которое перечисляют на содержание сахарозы, умножая на фактор 0,95. Обстоятельства складываются значительно сложнее, когда приходится определять находящиеся в смеси друг с другом непосредственно редуцирующие сахара, например глюкозу в присутствии фруктозы, мальтозы или лактозы. Необходимость в таких определениях очень часто встречается на практике, особенно при исследовании пищевых продуктов, причем эта задача иногда усложняется присутствием белков, глицерина и т.п. Все эти примеси не могут не влиять на точность условных методов, применяемых при определении сахаров. Поэтому в отдельных случаях было предложено большое число различных модификаций, в которых принцип метода мало изменен и которые по существу лишь приспособлены к данным обстоятельствам [36].

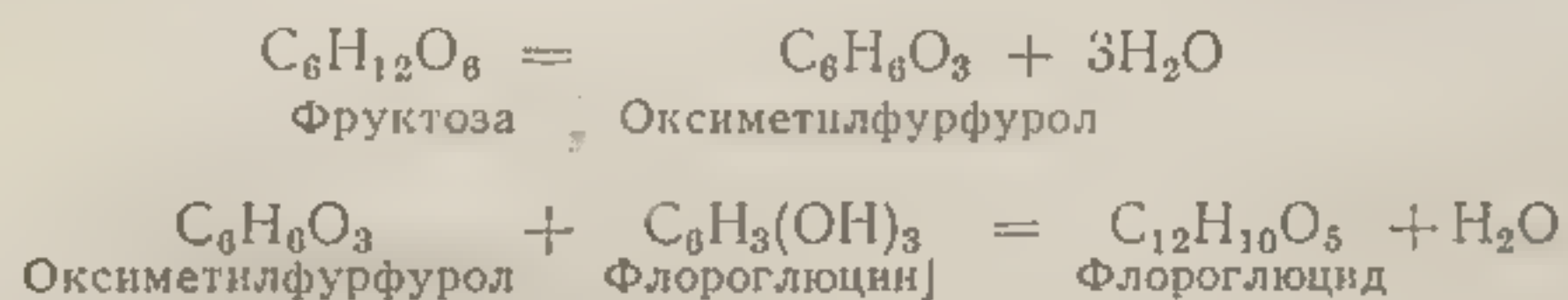
Определение d-глюкозы в присутствии d-фруктозы [37]. Определение глюкозы в присутствии фруктозы основано на различном отношении этих сахаров к разбавленным кислотам. Фруктозу разлагают при многочасовом нагревании на кипящей водяной бане с 6,0 н. раствором соляной кислоты и остаточный сахар определяют по методу Аллина. Содержание глюкозы после разложения фруктозы может быть определено и поляриметрически [38]. Этот метод подвергался многократной проверке. Между прочим, задача становится сложнее, если глюкозу определять после разложения фруктозы не поляриметрически, а по восстановлению раствора Фелинга. Фруктоза при кипячении с соляной кислотой дает продукты расщепления, которые не обладают вращательной

способностью, но восстанавливают раствор Фелинга; поэтому образование закиси меди наблюдается даже в растворах чистой фруктозы. С другой стороны, и сама глюкоза при кипячении с соляной кислотой не вполне устойчива; всегда наблюдаются потери 0,5—1,0%. Из сказанного видно, что раздельное определение фруктозы и глюкозы, связанное с разложением первой при нагревании с соляной кислотой, не дает точных результатов.

Открытие и определение фруктозы в присутствии глюкозы [39]. 10 мл нейтрального, приблизительно 0,5-процентного раствора сахара, влитого в колбу Кьельдаля подходящего размера, снабженную термометром, погруженным в жидкость, обрабатывают 30 мл раствора Офнера (50 г кристаллического сульфата меди, 10 г карбоната натрия, 300 г сегнетовой соли, 50 г кристаллического динатрийфосфата; разбавляют водой до 1 л), ставят в водяную баню, имеющую температуру 62°, и нагревают в течение 5 мин. при температуре 60°. Выпадение осадка закиси меди указывает на присутствие фруктозы.

С целью количественного определения раствор быстро охлаждают, вливают, не перемешивая, 15 мл 1,0 н. раствора соляной кислоты и тотчас же, чтобы растворить осадок закиси меди, 0,013 н. раствора иода ■ избытке. Последнему дают реагировать при перемешивании ■ течение точно 2 мин. и затем титруют избыток иода, как обычно, 0,1 н. раствором тиосульфата. 1 мл 0,013 н. раствора иода соответствует 0,005 г фруктозы.

Определение фруктозы и сахарозы в виде флороглюцида оксиметилфурфурола [40]. 25 мл примерно 0,5-процентного раствора фруктозы или 1-процентного раствора сахарозы нагревают ■ колбе с пришлифованной трубкой в течение получаса на водяной бане, имеющей сетчатое двойное дно, с 10 мл 5,0 н. раствора соляной кислоты. По охлаждении трубку холодильника обмывают несколькими миллилитрами воды, переносят содержимое колбы ■ мерную колбу емкостью 50 мл и доливают водой до метки. 10 мл полученного раствора обрабатывают 10 мл 32-процентной соляной кислоты и (при перемешивании) 20 мл раствора флороглюцина (6,25 г на 1 л 16-процентной соляной кислоты). При этом оседает флороглюцид оксиметилфурфурола, образующийся согласно следующим реакциям:



Образование осадка заканчивается через 24 часа. Осадок собирают на стеклянном фильтре, промывают 40 мл воды, высушивают в течение 3 час. при 100°, оставляют на открытом воздухе на 3 часа и затем взвешивают. Установлено, что в условиях определения 1 мг флороглюцида соответствует 2,135 мг фруктозы или 4,045 мг сахарозы.

Количество флороглюцина, применяемое для осаждения оксиметилфурфурола, должно составлять не меньше чем 15-кратное количество последнего; общий объем раствора должен равняться 40 мл.

Относительно хроматографического разделения моно-, ди- ■ трисахаридов, а также продуктов гидролиза крахмала см. [41].

ПОЛИСАХАРИДЫ

КРАХМАЛ $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

Крахмал представляет собой продукт ассимиляции растительной клетки и отлагается в определенных органах растений в качестве запасного материала в форме слоистых зерен. Эти зерна имеют характерный вид в зависимости от рода растения, что позволяет идентифицировать крахмалы при микроскопи-

ческом исследовании. Природный крахмал состоит из двух компонентов: амилозы—внутреннего содержимого крахмальной клетки, или ядра, и амилопектина—внешней оболочки. Амилоза свободна от электролитов, в то время как амилопектин содержит около 0,175% фосфора.

Крахмал не растворяется в воде, но разбухает при нагревании с водой и превращается в клейстер при различных температурах, свойственных каждому виду крахмала.

Картофельный и рисовый крахмал клейстеризуется при 72°, пшеничный—при 62°, маисовый—при 68° и крахмал ржи—при 56°.

При помощи соответственных реакций крахмал может быть частично или полностью гидролизован. Частичное расщепление приводит к образованию растворимого в воде крахмала, который еще дает реакции природного крахмала. Такой растворимый крахмал можно получить, обрабатывая обычный крахмал 7-процентной соляной кислотой в течение 7 дней или нагревая с глицерином до 190°.

Для аналитических целей имеет значение расщепление крахмала при кипячении с разбавленными кислотами до декстрина и далее до *d*-глюкозы и ферментическое расщепление при помощи амилаз, главным образом амилазы солода (диастазы) до мальтозы и изомальтозы.

КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ

Крахмал может быть обнаружен по синей окраске, появляющейся при действии раствора иода. Эта окраска исчезает при нагревании и снова появляется при охлаждении. Появление синей окраски с иодом характерно не только для оклейстеризованного крахмала, но и для целых крахмальных зерен, и потому может помочь при микроскопическом открытии крахмала. Так как эта окраска возникает в результате адсорбционных явлений и присутствие ионов иода ему благоприятствует, то целесообразнее всего в качестве реактива пользоваться иодом, растворенным в растворе иодида калия. Дифференцировать отдельные виды крахмала химическим путем с достаточной убедительностью невозможно, удастся это сделать лишь при микроскопическом исследовании.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Количественное определение крахмала основано на расщеплении его до глюкозы и определении последней при помощи раствора Фелинга.

Расщепление крахмала кислотами под давлением. 3 г высушенного и тонко измельченного картофеля перемешивают в металлическом стакане с 25 мл 1-процентной молочной кислоты и 30 мл воды и, закрыв, нагревают в обогреваемом паром автоклаве под давлением 3,5 ат в течение 2,5 час. Содержимое стакана смывают водой в мерную колбу емкостью 250 мл, доливают по охлаждению до метки и после перемешивания фильтруют. 200 мл фильтрата обрабатывают 15 мл соляной кислоты уд. веса 1,125 и нагревают в конической колбе с обратным воздушным холодильником на водяной бане в течение 2,5 час. По охлаждении грубо нейтрализуют раствором едкого натра и разбавляют до 250 мл. В 25 мл полученного раствора, соответствующих 0,24 г картофеля, определяют глюкозу. Вес крахмала находят, умножая на 0,9 количество глюкозы, найденное в таблицах на основании веса окиси меди.

Расщепление крахмала солодовой вытяжкой. Приготовление солодовой вытяжки. 20 г молотого зеленого солода дигерируют в течение 24 час. с 200 мл воды и фильтруют. В вытяжке предварительно определяют содержание глюкозы и эту величину вычитают из результатов, полученных при определении крахмала.

Ход определения. 1,0 г крахмала встряхивают в конической колбе со 100 мл воды и нагревают в течение 30 мин. до полного превращения

крахмала в
нагревают в
на пламени
бавляют 10 л
Смесь кипят
колбу емкос
метки. Расте
ветствующие
ником на во
30-процентн
переносят к
обрабатыва
фидом натр
соответствун
Аллину. Из
в контроль
глюкозы, по
весу крахма

Расщеп

щее количе
подвергают
женной обр
Зеренсену
ной в 5 мл
стояния в
колбы кип
стазы; снов
натной тем
3—5 мл фо
шивают и
едкого кали
едкого кали
лоты и титр
в воде при
жащих пр
поправку.
предварите
выше. В о
ствия прим
общего ко
15 г то
закрывают
ля спирт
в течение 3
добавляют
мешивани
3 г исходн
диастазой
статочно
Вес м
ному в 0,4
мала, вес
ржи—на
Опис
определен

крахмала в клейстер. Охлаждают до 65° , приливают 10 мл солодовой вытяжки ■ нагревают ■ течение 2 час. до 65° . Затем осторожно кипятят ■ течение 30 мин. на пламени горелки с круговой насадкой, дают охладиться до 65° , снова прибавляют 10 мл солодовой вытяжки и нагревают еще в течение 30 мин. до 65° . Смесь кипятят в течение короткого времени, охлаждают, переливают ■ мерную колбу емкостью 200 мл, сливают туда же промывные воды и доводят объем до метки. Раствор хорошо перемешивают, фильтруют и 100 мл фильтрата, соответствующие 0,5 г крахмала, нагревают ■ течение 3 час. с обратным холодильником на водяной бане с 10 мл 25-процентной соляной кислоты, нейтрализуют 30-процентным раствором едкого натра, сохраняя слегка кислую реакцию, и переносят количественно раствор в мерную колбу емкостью 200 мл. Раствор обрабатывают основным ацетатом свинца, осаждают избыток свинца сульфидом натрия и разбавляют водой до 200 мл. В 20 мл полученного раствора, соответствующих 0,05 г крахмала, производят определение глюкозы по Аллину. Из найденного медного числа вычитают медное число, определенное в контрольном опыте для солодовой вытяжки, ■ затем находят количество глюкозы, пользуясь табл. III (стр. 455). Вес глюкозы, умноженный на 0,9, равен весу крахмала.

Расщепление крахмала диастазой. 1 г крахмала или соответствующее количество другого крахмалсодержащего материала ■ течение 30 мин. подвергают слабому кипению со 100 мл воды ■ колбе емкостью 200 мл, снабженной обратным холодильником. Добавляют 10 мл фосфатного буфера по Зеренсену ($\text{pH}=6,24$), охлаждают до 65° и добавляют 0,1 г диастазы, взмученной в 5 мл воды, смывая ее остатки два раза 2,5 мл воды. После двухчасового стояния в термостате при 63° и многократного перемешивания содержимое колбы кипятят в течение 30 мин., как указано выше, и добавляют взвесь диастазы; снова нагревают в течение 30 мин. до 63° , кипятят ■ охлаждают до комнатной температуры. К раствору приливают 10 мл 1,0 н. соляной кислоты, 3—5 мл фосфорновольфрамовой кислоты, доливают водой до метки, перемешивают и фильтруют. 50 мл фильтрата нейтрализуют 2,5 мл 1,0 н. раствора едкого кали, обрабатывают 25 мл 0,1 н. раствора иода и 30 мл 0,1 н. раствора едкого кали, точно через 10 мин. подкисляют 4—5 н. раствором соляной кислоты и титруют. Так как с иодом могут реагировать и некоторые растворимые ■ воде примеси, присутствующие в крахмале или природных крахмалсодержащих продуктах, то ■ отдельном опыте устанавливают соответствующую поправку. При определении крахмала в природных материалах последние предварительно тонко измельчают и затем проводят определение, как указано выше. В отдельной пробе устанавливают расход иода, зависящий от присутствия примесей, также реагирующих с иодом, и это количество вычитают из общего количества, израсходованного при определении крахмала.

15 г тонко измельченной пробы смачивают в стакане абсолютным спиртом, закрывают стакан часовым стеклом и ставят на 30 мин. на водяную баню, добавляя спирт по мере его испарения. Затем выпаривают спирт, остаток высушивают в течение 30 мин. при 100° , количественно переносят в стакан емкостью 400 мл, добавляют 250 мл воды и оставляют стоять в течение часа при постоянном перемешивании. Водный раствор фильтруют и 50 мл фильтрата, соответствующие 3 г исходного анализируемого материала, разбавляют до 100 мл ■ обрабатывают диастазой, как указано выше. Для титрования образующейся мальтозы достаточно 100 мл 0,1 н. раствора иода.

Вес мальтозы равен количеству раствора иода или тиосульфата, выраженного в 0,05 н. концентрации и умноженному на 1,14. Чтобы найти вес крахмала, вес мальтозы умножают в случае пшеничного крахмала на 1,29, крахмала ржи—на 1,30 крахмала ячменя—на 1,27.

Описание поляриметрического определения крахмала см. [42]. Весовое определение крахмала в листьях см. [43].

ДЕКСТРИНЫ

Под декстринами обычно понимают вещества, образующиеся при частичном гидролизе крахмала кислотами и занимающие промежуточное положение между крахмалом и мальтозой или глюкозой. Они более или менее хорошо растворимы в воде; растворы их дают с раствором иода не синюю окраску, а в зависимости от степени гидролиза—красно-коричневую или коричневатожелтую окраску. При длительном кипячении с кислотами декстрины полностью превращаются в глюкозу. Их концентрированные водные растворы в отличие от растворов сахароз при действии 10-кратного объема спирта дают мутную муть и постепенно образующийся осадок. Мутный раствор представляет собой концентрированный водный раствор декстрина, обезвоженный спиртом. Декстрин способен в различной мере восстанавливать раствор Фелинга. Редуцирующая способность, по данным автора, может служить характеристикой декстринов.

Испытание солодовой муки на присутствие декстринов см. [44].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Декстрин растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл в 75 мл 1,0 н. раствора соляной кислоты и нагревают в течение 1 часа на кипящей водяной бане. По охлаждении почти нацело нейтрализуют концентрированным раствором едкого натра в присутствии метилового оранжевого и доливают водой до метки. Образовавшуюся глюкозу определяют обычным иодометрическим методом, так как такому определению присутствие фруктозы (образующейся из инулина) не мешает. Найденное содержание глюкозы умножают на 0,9.

Описание простого, но длительного метода анализа декстрина см. [45]. Описание метода определения декстринов в присутствии крахмала и сахаров см. [46].

ЦЕЛЛЮЛОЗА

Целлюлозой принято называть высокомолекулярные углеводы, составляющие главную часть оболочки растительных клеток. Целлюлоза нерастворима в воде, разбавленных кислотах и щелочах. Специфическим растворителем целлюлозы является аммиачный раствор окиси меди (реактив Швейцера). Из этого раствора при действии щелочей, кислот и солей выделяется вещество, которое после промывания спиртом представляет собой белый аморфный порошок. Это вещество стоит весьма близко к целлюлозе, однако обладает и некоторыми особыми свойствами. Целлюлоза растворяется в растворах некоторых солей, например в концентрированном растворе хлорида цинка или солянокислом растворе хлорида сурьмы (III), хлорида олова (II) и т. д. В целлюлозе присутствуют свободные гидроксильные группы, способные к ацилированию, поэтому целлюлоза может давать эфиры азотной кислоты (нитроцеллюлоза, коллодий), эфиры уксусной кислоты (ацетилцеллюлозы); эти же гидроксильные группы способны алкилироваться, образуя простые эфиры целлюлозы (тилозу).

При действии сильных кислот целлюлоза гидролизуеться с образованием *d*-глюкозы (гидролизные сахара). При действии уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты образуется дисахарид целлобиоза, превращающаяся при действии разбавленных минеральных кислот полностью в *d*-глюкозу.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Целлюлоза, совершенно не содержащая крахмала, окрашивается при действии раствора иода в желтый или коричневый цвет; в присутствии концентрированной серной кислоты появляется характерная синяя окраска. Раствор иода в растворе хлорида цинка и иодида калия (реактив хлорцинк-иод) окрашивает целлюлозу в синий цвет.

Общего
имеется ли
для опреде
целлюлозу
подразуме
бавленной

При ог
ные части з
хлором, в
сульфита
исследуем
минеральн

В каче
глицерина

Редуци
дозы по от
целей опре

Однако
менее круп
улучшений

Во мн
Шарреру,

1 г в
продукты
из стойког

составленн
ной азотно

маленьким
кружок, к

ток перенос
раствор хо

трования
промываю

жиры, ли

Когда
раза 95-п

вают и вы
плотного

пластинов
зола и на

При
помощи

1. Fei
131
2. Fis
3. Fis
4. Mol
de
5. Tol
6. Lev
322
7. Ekk
8. Ekk

22 К. Бау

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Общего метода количественного определения целлюлозы не существует; имеется лишь описание целого ряда различных способов, предназначенных для определения целлюлозы в самых разнообразных материалах, содержащих целлюлозу. Под содержанием целлюлозы в растительных продуктах питания подразумевается количество тех веществ, которые не растворяются ни в разбавленной серной кислоте, ни в разбавленном растворе едкого натра.

При определении содержания целлюлозы в соломе и древесине все составные части этих материалов помимо целлюлозы превращают, действуя влажным хлором, в вещества, легко растворимые в щелочах и нейтральных растворах сульфита [47]. Предложено также при определении целлюлозы обрабатывать исследуемый материал фенолом, обычно в присутствии небольших количеств минеральной кислоты [48].

В качестве реактивов для определения целлюлозы рекомендуются смесь глицерина и уксусной кислоты, перекись водорода и аммиак.

Редуцирующая способность целлюлозы, окси-, гидрокси- и гидратцеллюлозы по отношению к щелочному раствору Фелинга также используется для целей определения; результаты анализа выражаются в виде медного числа [49].

Однако всем перечисленным методам свойственен целый ряд более или менее крупных ошибок, что привело в дальнейшем к появлению различных улучшений и дополнений, не давших также ничего положительного.

Во многих случаях приносит пользу метод определения целлюлозы по Шарреру, который и будет здесь подробно описан.

1 г вещества, содержащего целлюлозу (растительные корма, пищевые продукты или лекарственные препараты), кипятят в колбе для ацетилирования из стойкого стекла с обратным холодильником в течение 30 мин. с 25 мл смеси, составленной из 75 мл 70-процентной уксусной кислоты, 5 мл концентрированной азотной кислоты и 2,0 г трихлоруксусной кислоты. Колбу нагревают маленьким пламенем на асбестовой пластинке. В пластинке вырезан маленький кружок, куда вставляется узкая нижняя часть колбы. Нерастворимый остаток переносят из кипящего раствора в стеклянный пористый тигель. Обычно раствор хорошо фильтруется без отсасывания, но в случае затрудненного фильтрования допускается медленное отсасывание водоструйным насосом. Осадок промывают горячей водой, причем в фильтрате начинают выпадать смолы, жиры, лигнин и т. д., на что не следует обращать внимания.

Когда осадок в тигле будет хорошо промыт, тигель наполняют два-три раза 95-процентным спиртом и затем столько же раз эфиром, хорошо отсасывают и высушивают остаток при 100—105°. Целлюлоза оседает в тигле в виде плотного листка, который вынимают пинцетом и переносят во взвешенный пластиновый тигель, где озолот. Из найденного веса остатка вычитают вес золы и находят вес целлюлозы.

При всех определениях целлюлозы необходимо указывать метод, при помощи которого производился анализ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Feigl F., Chemistry and Industry, 57, 1161 (1938); ref. Z. analyt. Chem., 121, 131 (1941).
2. Fischer E., Ber., 41, 75 (1908).
3. Fischer R., Paulus W., Arch. Pharmaz., 273, 97 (1935).
4. Molisch H., Monatsh., 7, 198 (1886); Z. analyt. Chem., 26, 369 (1887); Brederick, Ber., 68, 777 (1935).
5. Tollens B., Rorive F., Ber., 41, 1793 (1908).
6. Levine V. E., Proc. of the Soc. Exp. Biol. and. Med., 27, 830 (1930); Zbl., 1, 322 (1931).
7. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 69, 597 (1928).
8. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 75, 515 (1934).

9. Sampietro C., Täufel K., Z. analyt. Chem., 92, 241 (1933).
10. Hadjief M. D., Z. Unters. Lebensmittel, 55, 613 (1928).
11. Bruhns G., Z. analyt. Chem., 75, 305 (1928); 96, 140 (1934).
12. Schoorl N., Z. Unters. Lebensmittel, 57, 566 (1929).
13. Romijn, Z. analyt. Chem., 36, 349 (1897).
14. Bland, Lloyd, J. Soc. Chem. Ind., 32, 948 (1914).
15. Willstätter R., Schädel G., Ber., 51, 780 (1918).
16. Kolthoff I. M., Z. Unters. Lebensmittel, 45, 131, 141 (1923).
17. Bougault, J. Pharmac. chim., 16, 97, 313 (1917).
18. Рубин Б. А., Журнал сахарной промышленности, 5, 219 (1931).
19. Schoorl, Z. angew. Chem., 12, 633 (1899); Z. Unters. Lebensmittel, 39, 180 (1920); Rupp E., Lehmann F., Arch. Pharmaz., 247, 516 (1909); Schowalter E., Z. Unters. Lebensmittel, 36, 180 (1918); 38, 221 (1919).
20. Bruhns G., Chemiker-Ztg., 42, 301 (1918); Z. analyt. Chem., 59, 337 (1920).
21. Tschirch E., Pharmazie, 1, 203 (1946).
22. Rappaport F., Reifer I., Weinmann H., Mikrochim. Acta, 1, 290 (1937); 2, 273 (1937).
23. Rothenfusser S., Z. Unters. Lebensmittel, 66, 182 (1933).
24. Flood A. E., Hirst E. L., Jones J. K., Nature, 160, 86 (1947); ref. Zbl., 11, 158 (1947).
25. Menzinsky G., Biochem. Z., 314, 312 (1943).
26. Schipp R., Kretschmar G., Z. angew. Chem., 51, 79 (1938).
27. Bial, Z. klin. Med., 50, 417 (1904).
28. Szanzer H., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 70, 645, 663, (1929).
29. Tollens B., Ber., 29, 1202 (1896).
30. Kline G. M., Acree S. F., Bureau Stand. Journ. Res, 8, 25 (1932); Z. analyt. Chem., 96, 142 (1934).
31. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 69, 805 (1928).
- 31a. Селиванов Ф., Ber., 20, 181 (1887); Adler O., Adler R., Z. physik. Chem., 45, 500 (1905); Rosin H., ibid., 38, 355 (1903); Borchardt, ibid., 55, 241 (1908); Königsfeld, Biochem. Z., 38, 310 (1912); Weehuizen F., Rev. trav. chim. Pays-Bas., 37, 302 (1918).
32. Смачинский Е. В., ДАН, 17, 415 (1937).
33. Jolles A., Arch. Pharmaz., 19, 486 (1909).
34. Wagenaar M., Pharm. Weekbl., 70, 1029 (1933); Z. analyt. Chem., 110, 287 (1937).
35. Salani R., Kindt G., Puliga M., Zbl. Zuckerind., 1942, 123; ref. Z. Unters. Lebensmittel, 84, 364 (1942).
36. Braun W., Bleyer B., Z. analyt. Chem., 76, 1 (1929).
37. Sieben Z., Ver. dtsch. Zuckerind., 34, 868 (1884).
38. Lucius, Z. Unters. Lebensmittel, 38, 177 (1919).
39. Fischl F., Z. analyt. Chem., 118, 449 (1939—1940).
40. Fiehe J., Z. Unters. Lebensmittel, 63, 288 (1932).
41. Tiselius A., Hahn L., Kolloid-Z., 105, 101, 177 (1943).
42. Ewers E., Z. öffentl. Chem., 14, 150 (1908); Grossfeld J., Z. Unters. Lebensmittel, 33, 97 (1917); Mannich C., Leng K., Z. Unters. Lebensmittel, 40, 1 (1920).
43. Z. analyt. Chem., 118, 54 (1939—1940).
44. Tornow E., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 86, 225 (1947).
45. Jackson P. G., Text. Weekly, 19, 155 (1937); Z. analyt. Chem., 118, 294 (1939—1940).
46. Nani H. R., Channugan W. R., Z. analyt. Chem., 118, 193 (1939—1940).
47. Cross C. F., Bevan E. J., Readle C., Chem. News., 68, 227; Z. analyt. Chem., 33, 751 (1894).
48. Kalb L., Schöller V., Cellulosechemie, 4, 32 (1923); Z. analyt. Chem., 74, 267 (1928).
49. Schwalbe C. G., Ber., 40, 1342 (1907); Z. angew. Chem., 23, 924 (1910); 40, 444 (1927).

Мочевина
играет важн
за день норм
вины способ
зую алкилир
ацилирован
некоторые с
слоты—барб
Реакции
ним также,
практическо

Мочевина
т. пл. 132—
растворяется
зуются для
Мочевина пр
а затем в ц
или кислых
окисляется

или

Фермент
ходит под д
из соевых
Нитрат
растворим
 $2\text{CH}_3\text{ON}_2$
в спирте. Д
 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
лический п

Мочевина
мого нитрат
мочевины
($d=1,4$), то
мочевины.

Глава XIV

МОЧЕВИНА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

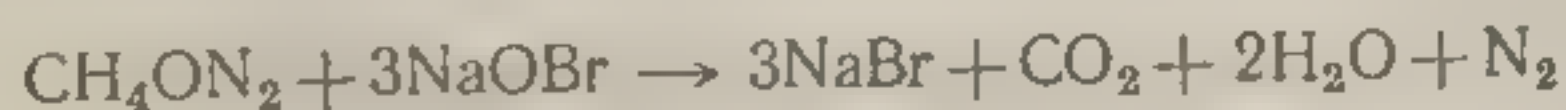
Мочевина, являющаяся по своему строению диамидом угольной кислоты, играет важную роль как продукт обмена веществ. Человек выделяет с мочей за день нормально около 30 г мочевины. Все четыре водородных атома мочевины способны замещаться на алкильные, арильные и кислотные группы, образуя алкилированные, арилированные или ацилированные мочевины. Иногда ацилирование приводит к образованию циклических соединений, например некоторые оксикислоты дают с мочевиной гидантоины, а дикарбоновые кислоты—барбитуровые кислоты.

Реакции мочевины занимают обширное место в органической химии. Напомним также, что некоторые продукты конденсации с мочевиной имеют огромное практическое значение в качестве пластмасс.

МОЧЕВИНА CH_4ON_2

$\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$ М. в. 60,06

Мочевина кристаллизуется из воды в виде длинных плоских призм, т. пл. $132-133^\circ$, растворяется примерно в равном количестве воды, легко растворяется в спирте. С кислотами и солями дает соединения, которые используются для выделения мочевины из растворов и для аналитических целей. Мочевина при нагревании отщепляет аммиак, превращаясь сначала в биурет, а затем в циануровую кислоту или уреид циануровой кислоты; в щелочных или кислых водных растворах разлагается на аммиак и углекислоту. Мочевина окисляется гипобромидом натрия и азотистой кислотой с выделением азота:



или



Ферментативное разложение мочевины на аммиак и углекислоту происходит под действием уреазы; наиболее известные препараты уреазы готовятся из соевых бобов.

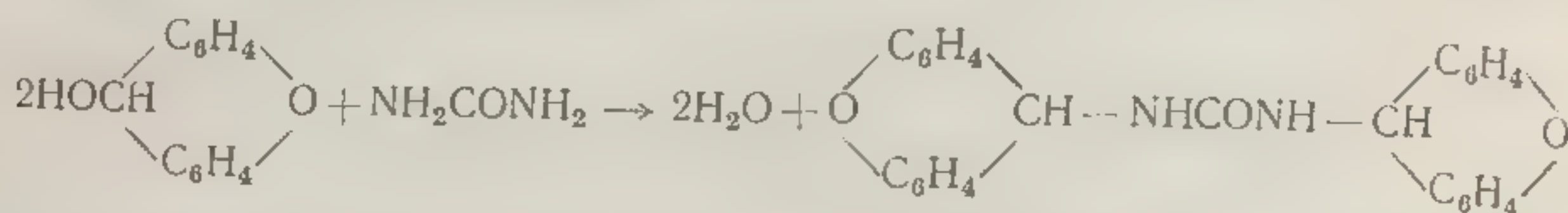
Нитрат мочевины $\text{CH}_4\text{ON}_2\text{HNO}_3$, блестящие таблички, т. пл. 163° , трудно растворим в азотной кислоте, плохо растворим в воде. Оксалат мочевины $2\text{CH}_4\text{ON}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ растворяется в 23 частях воды при 15° , труднее растворим в спирте. Двойное соединение мочевины с нитратом ртути (II) $2\text{CH}_4\text{ON}_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{HgO}$; соединение с перекисью водорода, ортизон, белый кристаллический порошок.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Мочевину можно обнаружить, осаждая ее в виде труднорастворимого нитрата или оксалата. Если к достаточно концентрированному раствору мочевины приливать по каплям при перемешивании азотную кислоту ($d=1,4$), то постепенно начинает выпадать кристаллический осадок нитрата мочевины.

Биуретовая реакция. Пробу мочевины расплавляют в пробирке, причем выделяется аммиак; по охлаждении сплав растворяют в воде, слегка подщелачивают раствором едкого натра и добавляют 1—2 капли разбавленного раствора сульфата меди. Появляется фиолетово-красная окраска. Исследование биуретовой реакции см. [1].

Реакция с ксантгидролом [2]. Мочевина дает с ксантгидролом в присутствии уксусной кислоты осадок диксантилмочевины:



К 5 мл приблизительно 1-процентного раствора мочевины прибавляют 3 мл уксусной кислоты и 10-процентный раствор ксантгидрола в абсолютном спирте. Диксантилмочевина выпадает в виде кристаллического осадка.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для количественного определения мочевины в моче до сих пор благодаря несложности и скорости применяется в различных модификациях метод Кнооп-Гефнера, несмотря на то, что он связан, как показали многочисленные исследования, с рядом ошибок.

Мочевина при действии гипобромита калия (раствор брома в едком кали) расщепляется на азот, углекислоту и воду. Объем выделяющегося азота измеряется в специальном, предложенном для этого анализа приборе. Ошибка определения в некоторых случаях достигает 25%. Уравнение реакции см. на стр. 339. Наиболее точные результаты дает нагревание мочевины в автоклаве до 130° с окисью магния. Вся мочевина расщепляется нацело на аммиак и углекислоту. Анализ заканчивается количественным определением одного из этих компонентов. Из тщательно очищенной мочи мочевины удастся количественно осадить хлоридом ртути (II).

Количественное определение с уреазой [3]. В чистых растворах под действием уреазы мочевина полностью превращается в аммиак. В нормальной моче такое превращение протекает только на 97%, тогда как в некоторых патологических случаях—на 90%. Аммиак, образующийся при разложении мочевины, просасывается при помощи тока воздуха через титрованный раствор кислоты, где и поглощается; содержание мочевины вычисляется по расходу кислоты.

0,5 мл 3-процентного раствора мочевины смешивают с 5 мл 0,6-процентного раствора однозамещенного фосфата калия KH_2PO_4 и 1 мл 10-процентного раствора уреазы и оставляют на 15 мин. при комнатной температуре. Реакционный сосуд соединяют со стеклянной трубкой, конец которой погружен в 0,02 н. раствор серной кислоты, взятый в количестве 50 мл; в реакцию смесь доводят до воздуха. Когда весь аммиак, образовавшийся при гидролизе мочевины, будет поглощен кислотой, остаток последней титруют 0,02 н. раствором едкого кали. 1 мл 0,02 н. раствора серной кислоты соответствует 0,0006 г мочевины. Этот метод с некоторыми изменениями был рекомендован и для определения мочевины в моче, крови и других выделениях организма.

Осаждение ксантгидролом [2]. Осаждение мочевины ксантгидролом применяется и для количественного ее определения, причем определение заканчивается или взвешиванием осадка диксантилмочевины, или его оксидиметрическим титрованием, основанным на легкой окисляемости диксантилмочевины. В качестве окислителей рекомендуются иодат калия и серная кислота или бихромат калия и серная кислота [4]. Эти оба метода пригодны для определения мочевины в материалах животного происхождения, однако

только после предварительного удаления белков при помощи специального реактива.

Реактив для удаления белков. 1,7 г ацетата кальция, 2,7 г хлорида ртути (II), 7,2 г иодида калия, 66,6 г уксусной кислоты разбавляются до 100 мл водой.

Реактивы для определения мочевины. 1) 5-процентный раствор ксантгидрола в метиловом спирте; 2) 95-процентный этиловый спирт, насыщенный диксантилмочевинной; 3) 0,1 н. раствор бихромата калия; 4) раствор тиосульфата натрия, приготовленный разбавлением до 1 л 386,6 мл 0,1 н. раствора.

1 мл 0,2-процентного раствора мочевины перемешивают стеклянной палочкой в пробирке для центрифугирования с 1 мл уксусной кислоты и 0,2 мл раствора ксантгидрола до появления мути, затем смесь центрифугируют в течение 10 мин. Прозрачный раствор сливают, осадок взбалтывают с этиловым спиртом [2], снова центрифугируют, отсасывают сверху раствор и остаток высушивают при 100° в течение 30 мин. В круглодонную колбу емкостью 300 мл вливают 10 мл раствора бихромата [3] и 10 мл чистой концентрированной серной кислоты, вводят в колбу пробирку с осадком, добавив стеклянные бусы, перемешивают содержимое колбы вращением, нагревают на маленьком пламени в течение 2 мин. до кипения и затем кипятят точно в течение 4 мин. Реакционную смесь охлаждают, вливают 50 мл воды и 2 мл 20-процентного раствора иодида калия и, разбавив до 200 мл, титруют выделившийся иод раствором тиосульфата [4] в присутствии крахмала. 1 мл раствора тиосульфата, приготовленного, как это было указано выше, соответствует 0,00002 г мочевины. При проведении этого анализа следует точно придерживаться предписанных условий, особенно в отношении нагревания реакционной смеси. Титр тиосульфата лучше всего устанавливать в отдельном контрольном опыте.

Ксантгидроловый метод особенно пригоден для открытия и определения мочи в воде. Этим методом удастся определить мочу при содержании ее 1 мг в 100 л воды. Разработан и колориметрический метод, основанный также на реакции с ксантгидролом [5]. Описание колориметрического метода определения мочевины в моче, крови и сыворотке см. [6].

Осаждение хлоридом ртути (II) [7]. Осаждение мочевины хлоридом ртути (II) применяется при анализе мочи. Для того чтобы вместе с мочевиной не могли выпасть и другие азотсодержащие соединения, их предварительно удаляют, обрабатывая мочу фосфорновольфрамовой кислотой, которая осаждает пуриновые вещества, креатин, креатинин, красители мочи и присутствующий в небольших количествах белок. Аммонийные соли удаляются встряхиванием с пермутитом. Количество фосфорновольфрамовой кислоты, необходимое для осаждения, зависит от удельного веса мочи.

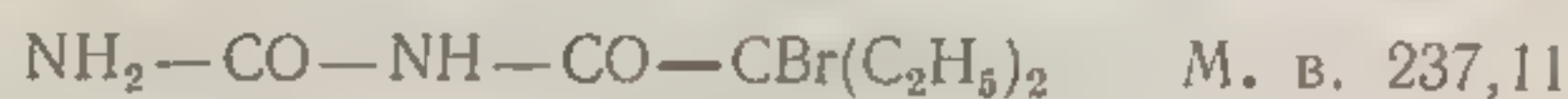
На 5 мл мочи с удельным весом 1,010 требуется 2 мл 10-процентного раствора фосфорновольфрамовой кислоты; это количество увеличивается на 1,5 мл при повышении удельного веса на 5 единиц в третьем знаке, так что моча с удельным весом 1,015 требует для обработки 3,5 мл раствора фосфорновольфрамовой кислоты.

Раствор хлорида ртути (II). Насыщенный при нагревании водный раствор хлорида ртути (II) разбавляют в два раза водой, а затем добавляют воду до тех пор, пока 10 мл этого раствора, обработанные 10 мл 0,1-процентного раствора мочевины, при капельной реакции на пластинке с 20-процентным раствором соды не перестанут давать образующегося в течение 3—4 сек. коричневого осадка. 1 мл такого раствора хлорида ртути (II) соответствует 0,001 г мочевины. 5 мл мочи встряхивают с пермутитом, затем с 0,5 мл 10-процентной соляной кислоты и затем с фосфорновольфрамовой кислотой, взятой в таком количестве, как это было указано выше, и затем мочу фильтруют. Половину фильтрата обрабатывают в мерном цилиндре емкостью 25 мл 1-процентным

раствором едкого натра в количестве 3 мл (нейтрализация избытка соляной кислоты) и 50-процентным раствором ацетата натрия (2 мл) и разбавляют водой до объема 25 мл. Из этого раствора берут для титрования две пробы по 10 мл и титруют их раствором хлорида ртути (II), как указано выше при описании установки титра. Количество израсходованного раствора в миллилитрах, разделенное на 10, дает процентное содержание мочевины в моче.

АЦИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МОЧЕВИНЫ

α -БРОМДИЭТИЛАЦЕТИЛМОЧЕВИНА, АДАЛИН $C_7H_{13}O_2N_2Br$



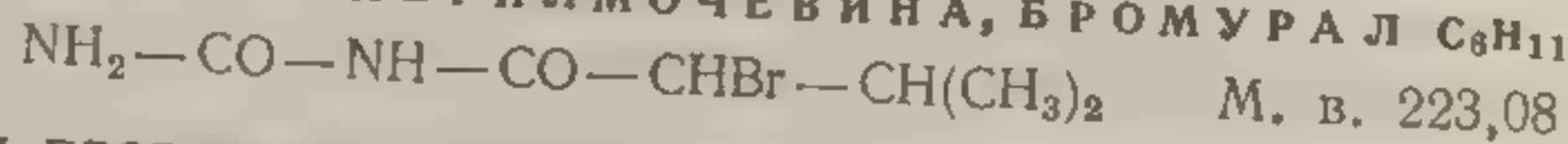
Адалин представляет собой белый кристаллический порошок почти без запаха, т. пл. 116—118°, летуч с водяным паром, сублимируется, весьма трудно растворим в холодной воде и петролейном эфире, значительно легче растворяется в горячей воде и хорошо—в спирте, ацетоне и бензоле.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) При кипячении адалина с раствором едкого натра выделяется аммиак; полученный раствор после фильтрования при действии хлорамина и разбавленной уксусной кислоты выделяет бром, который после встряхивания с хлороформом переходит в хлороформный слой.

б) 0,01—0,02 г адалина, смешанные с таким же количеством α -нафтола [8], обрабатывают 0,2 мл спирта и 0,5 мл концентрированной серной кислоты; появляется светлорозовая окраска, переходящая позднее в фиолетово-красную. В свете кварцевой лампы эта окраска имеет желтовато-зеленый цвет. С β -нафтолом раствор окрашен сначала в зеленый, затем в синевато-зеленый цвет, в свете кварцевой лампы—в светлосиний (отличие от бромурала).

α -БРОМИЗОВАЛЕРИЛМОЧЕВИНА, БРОМУРАЛ $C_8H_{11}O_2N_2Br$

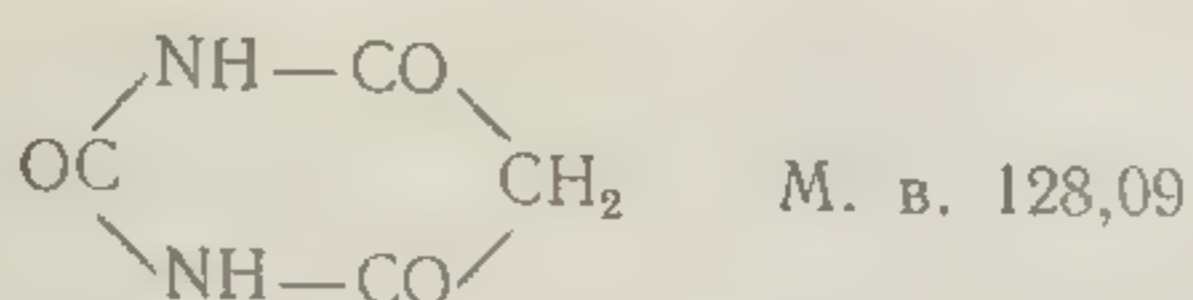


Бромурал представляет собой кристаллический порошок со слегка горьковатым вкусом, т. пл. 147—149°, очень плохо растворяется в холодной воде, в горячей разлагается, легко растворим в спирте и эфире. Бромурал существует в трех модификациях [9] (I—III), имеющих т. пл. 152° (I), 148° (II), 143° (III); модификация I наиболее устойчива при комнатной температуре, II и III—энантиотропны.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Бромурал разлагается при кипячении со щелочью, причем выделяется аммиак; после подкисления азотной кислотой при действии нитрата серебра выпадает желтоватый осадок бромида серебра. Бром в бромурале отличается подвижностью и может быть количественно отщеплен при нагревании со щелочью; эта реакция пригодна и для количественного argentометрического определения бромурала.

б) 0,01—0,02 г бромурала и такое же количество α -нафтола [8] обрабатывают 0,2 мл спирта и 0,5 мл концентрированной серной кислоты; появляется розоватая окраска, изменяющаяся при нагревании в желтую и желтовато-коричневую; β -нафтол дает зеленую окраску (отличие от адалина).

БАРБИТУРОВАЯ КИСЛОТА, МАЛОНИЛМОЧЕВИНА $C_4H_4O_3N_2$ 

Барбитуровая кислота кристаллизуется из горячей воды в виде блестящих призм; плавится с разложением при 245° , образуя твердую желтую массу, плохо растворимую в воде. Барбитуровая кислота—довольно сильная кислота, ее константа диссоциации равна $9,8 \cdot 10^{-5}$ (25°). Она примерно в пять-шесть раз сильнее уксусной кислоты и может быть оттитрована в присутствии обычных индикаторов как одноосновная кислота. При действии азотистой кислоты барбитуровая кислота дает изонитрозобарбитуровую или так называемую виолуровую кислоту, образующую с различными металлами интенсивно окрашенные соли; калиевая соль виолуровой кислоты—яркосиние призмы; соли железа (II) глубокого темносинего цвета. При кипячении барбитуровой кислоты с крепкими растворами щелочей выделяется аммиак.

С-ЗАМЕЩЕННЫЕ БАРБИТУРОВЫЕ КИСЛОТЫ

Производные барбитуровой кислоты, замещенные арильными или алкильными остатками в группе CH_2 , представляют собой известные снотворные средства. Физиологическое значение этих соединений явилось поводом к появлению многочисленных методов их открытия и количественного определения.

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

Реакция с нитратом ртути (II). Несколько сантиграммов производного барбитуровой кислоты растворяют в 2 мл воды и добавляют 1 каплю раствора 0,1 г окиси ртути (II) в 10 каплях азотной кислоты. Появляется белый осадок, растворимый в водном аммиаке. Некоторые из этих производных, например диаллил и изопропилаллилбарбитуровые кислоты, дают осадки и с хлоридом ртути (II), однако ни люминал, ни веронал в этом случае осадков не дают [10].

Реакция с нитратом кобальта. К небольшому количеству испытуемого производного барбитуровой кислоты приливают раствор нитрата кобальта в безводном метиловом спирте и несколько капель баритовой воды или пиперидина; появляется вскоре исчезающая синяя окраска; поскольку была установлена необходимость работы с реактивами, совершенно не содержащими воды, в дальнейшем было предложено вести эту реакцию с едкими щелочами в абсолютном этиловом спирте [11].

Около 5 мг испытуемого вещества растворяют в 2 мл абсолютного этилового спирта, добавляют 0,5 мл 1-процентного раствора нитрата кобальта в абсолютном этиловом спирте и по каплям такой же раствор едкого кали. С-замещенные барбитуровые кислоты дают тотчас же красно-фиолетовую окраску, устойчивую в течение нескольких часов; после добавления воды или больших количеств спиртового раствора едкого кали выпадает серый осадок [11].

Наилучшие результаты реакция с нитритом кобальта (реакция Цвиккера) дает в следующих условиях [12]:

а) 1—2 мг производного барбитуровой кислоты кипятят с 1 мл раствора кобальтовой соли в метиловом спирте (0,2-процентный раствор сульфата, ацетата или хлорида кобальта в безводном метиловом спирте, приготовленный при нагревании), добавляют около 5 мг сухой буры и снова нагревают до кипения. Появляется устойчивая фиалково-синяя, слегка флуоресцирующая окраска.

б) К 1 мл водного раствора, содержащего около 1—2 мг производного барбитуровой кислоты, приливают 1—2 капли раствора сульфата меди (раствор Фелинга 1 : 10) и около 0,5 мл раствора пиридина в хлороформе (на каждый миллилитр хлороформа капля пиридина). При встряхивании хлороформный слой окрашивается в фиолетовый цвет. Соли производных барбитуровой кислоты (мединал, люминалнатрий) исследуют в виде свободных кислот после подкисления и извлечения эфиром.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

а) *Реакция с перманганатом калия.* Несколько сантиграммов производного барбитуровой кислоты нагревают до кипения с 5 мл разбавленной серной кислоты и приливают по каплям раствор перманганата калия (1 : 1000). Некоторые производные реагируют с перманганатом и обесцвечивают его, другие же устойчивы к действию перманганата. К последним относятся пропонал, люминал, проминал, веронал, ипрал, сомнерил, амитал. Реагируют с перманганатом эйнаркон, перноктон, эвипан, аллилфенилбарбитуровая кислота, сандоптал, диал, фанодорм, ноктал, эльдорал.

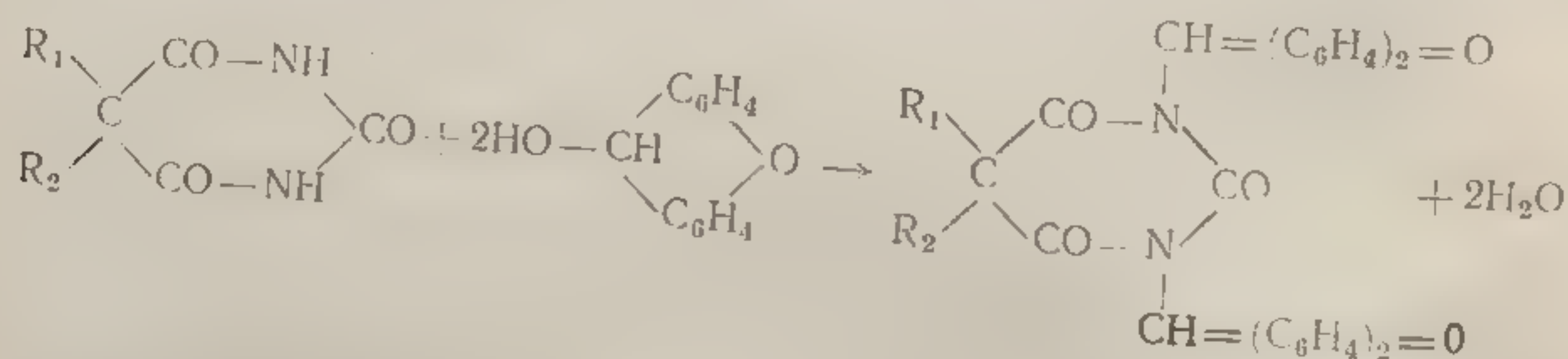
б) Некоторые замещенные барбитуровые кислоты дают кристаллические осадки с фосфатом аммония, аммиачным раствором серебра, баритовой водой, магниезиальной смесью и раствором иода и иодиде калия [13].

в) Для микрохимического исследования С-замещенных барбитуровых кислот пригодны кристаллы, которые образуются при выделении кислот из их солей [14]. Да и сами соли кристаллизуются в достаточно характерных формах [15]. Особенно целесообразно производить микросублимацию, так как сублиматы могут быть идентифицированы и по температуре плавления и по форме кристаллов [16,17]; для некоторых производных барбитуровой кислоты наблюдается явление полиморфизма [18].

Открытие производных барбитуровой кислоты, например при токсикологических анализах, производится следующим путем [19]: несколько капель очищенного эфирного экстракта наносят на полоску фильтровальной бумаги, пропитанной 1-процентным раствором нитрата кобальта, и подвергают ее действию паров аммиака. В присутствии производных барбитуровой кислоты появляется сине-фиолетовая окраска.

конденсация с ксантгидролом или хлористым *p*-нитробензилом

Для открытия и идентификации важнейших в терапии производных барбитуровых кислот предложено [20] превращать их в продукты конденсации с ксантгидролом или хлористым *p*-нитробензилом. О получении этих производных см. [21—23]. Конденсация барбитуровых кислот с ксантгидролом протекает по следующему уравнению*:

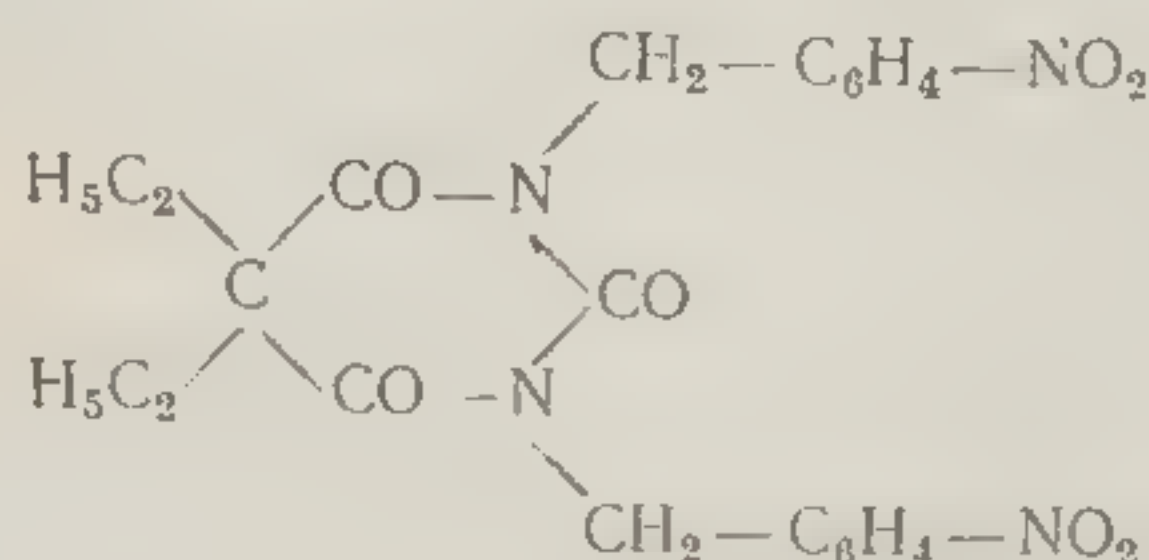


0,5 г испытуемой пробы растворяют в 5—10 мл уксусной кислоты, обычно при нагревании. Затем добавляют 1 г ксантгидрола и нагревают в течение короткого времени до кипения. Продукты конденсации большинства барбитуровых кислот выпадают уже во время нагревания или после охлаждения. Но бывает,

* Приготовление ксантгидрола см. Синтезы органических препаратов, сб. I, Издательство, 1949, стр. 234.

что осаждение их начинается только после длительного стояния и царапая стенки колбы стеклянной палочкой. Продукт конденсации отсасывают, промывают небольшим количеством спирта и высушивают.

Конденсация с хлористым *p*-нитробензилом может протекать как по имидной, так и по метиленной группе (монозамещенной или незамещенной). Поэтому возможно образование и тетрапроизводного, например самой барбитуровой кислоты, и монозамещенного, например этилфенил-N-метилбарбитуровой кислоты. В случае веронала, например, дизамещенный продукт имеет следующее строение:



Хлористый нитробензил должен применяться в количестве, соответствующем образованию продуктов полной конденсации барбитуровой кислоты.

Около 0,5 г пробы растворяют в 5 мл воды, добавляя карбонат натрия (при исследовании барбитуровых кислот неизвестного строения рассчитывают на 3 атома водорода, для чего с избытком достаточно 1 г). Затем приливают раствор хлористого *p*-нитробензила (по 0,43 г на каждый способный к конденсации атом водорода) в 10 мл 90-процентного спирта и нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 30 мин. По охлаждении отсасывают осадок, промывают небольшими количествами спирта и воды, встряхивают с 10 мл 1,0 н. раствора едкого натра, чтобы удалить не вошедший в реакцию или несполна прореагировавший продукт, снова отсасывают и промывают водой. Чтобы получить продукт конденсации в чистом виде, лучше всего растворить его в достаточном количестве хлороформа и осадить из профильтрованного раствора спиртом.

Таблица 28

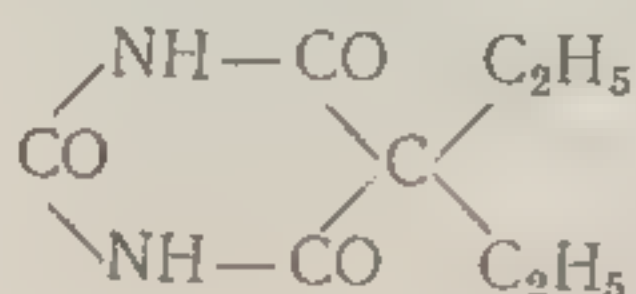
Температура плавления замещенных барбитуровых кислот и их продуктов конденсации с ксантгидролом и *p*-нитробензилом

Барбитуровые кислоты	Т. пл., °C		
	барбитуровой кислоты	продукта конденсации с ксантгидролом	хлористым <i>p</i> -нитробензилом
Диэтилбарбитуровая кислота (веронал)	188,5	246,5	193,5
Изопропилбарбитуровая кислота	216,7	207,5	189,0
Дипропилбарбитуровая кислота	146,5	269,0	182,3
Этил- <i>n</i> -бутилбарбитуровая кислота	122,5	250,0	148,5
Этилизоамилбарбитуровая кислота (амитал)	141,0	251,0	145,5
Этилаллилбарбитуровая кислота (дормин)	159,4	242,0	196,3
Изопропилаллилбарбитуровая кислота (изонал)	139,5	226,5	192,0
<i>n</i> -Бутилаллилбарбитуровая кислота (идобутал)	126,1	240,0	127,5
Диаллилбарбитуровая кислота (диал)	171,5	242,5	192,5
Метилфенилбарбитуровая кислота	223,7	282,0	197,0
Этилфенилбарбитуровая кислота (люминал)	174,9	219,0	183,5
Аллилфенилбарбитуровая кислота	154,9	222,5	152,0
Этилциклогексенилбарбитуровая кислота (фанодорм)	176,4	257,0	196,0

Температуры плавления замещенных барбитуровых кислот и их продуктов конденсации с ксантгидролом и нитробензилом приведены в табл. 28.

Описание быстрого метода определения содержания барбитуровых кислот в моче и лекарственных препаратах, основанного на измененной реакции Цвиккера, см. [24].

ДИЭТИЛБАРБИТУРОВАЯ КИСЛОТА, ВЕРОНАЛ $C_8H_{12}O_3N_2$



М. в. 184,19

Веронал—бесцветные прозрачные кристаллические листочки, без запаха, с слегка горьковатым вкусом. Веронал трудно растворим в холодной воде, несколько легче—в кипящей, хорошо растворяется в спирте и эфире, трудно—в хлороформе. Растворяется в растворе едкого натра, образуя натриевую соль. Для вероната указывается т. пл. 190—191°.

Согласно А. Кофлеру [25], веронал существует в четырех модификациях, имеющих температуру плавления: 190° (I), 183° (II), 181° (III), 176° (IV).

Как правило, главную массу при кристаллизации из органических растворителей составляет форма II, кристаллизующаяся в виде пирамидально ограниченных призм моноклинной системы. Продажные препараты состоят почти исключительно из этой формы. Веронал при кипячении с крепкими растворами едкого натра разлагается с выделением аммиака.

Натриевая соль, мединал $C_8H_{11}O_3N_2Na$, белый кристаллический порошок с горьким едким вкусом; растворяется в 4 частях воды; водные растворы имеют щелочную реакцию; трудно растворим в кипящем спирте.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ [26]

О реакции вероната с нитратом ртути (II), нитратом кобальта и перманганатом калия см. на стр. 344.

К раствору 0,01—0,02 г вероната прибавляют равное количество порошкообразной селенистой кислоты и 1 мл концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают на голем пламени; смесь постепенно окрашивается в зеленый цвет, переходящий затем в глубокий изумрудно-зеленый. При разбавлении охлажденного раствора 5 мл воды выпадает красный осадок селена.

В случае люминала смесь окрашивается в светлозеленый цвет, изменяющийся постепенно в бледнофиолетовый, с переходами до светлого виннокрасного, в заключение изменяющийся в коричневый. При разбавлении водой выпадают из почти бесцветного раствора желтоватые хлопья.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

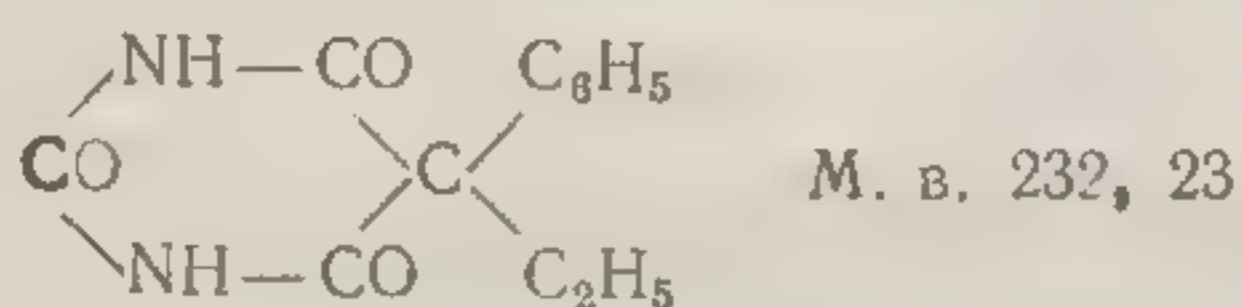
Определение вероната методом нейтрализации [27]. Навеску вероната (около 0,1—0,2 г) растворяют в 10 мл нейтрального метилового спирта и разбавляют 10 мл только что прокипяченной воды. Раствор титруют 0,1 н. раствором едкого натра, не содержащим карбонатов, в присутствии 6 капель раствора ализаринового желтого (0,1 г ализаринового желтого растворяют в 100 мл 50-процентного спирта). Данные определения могут быть проверены обратным титрованием этого же раствора 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии индикатора *п*-этоксихризоидина. Этот способ определения вероната пригоден и для анализа смесей с посторонними веществами.

Определение диэтилбарбитуровокислого натрия (мединала) [28]. Определение мединала методом нейтрализации дает хорошие результаты, если титрование контролируется по свидетелю. Последний готовят следующим образом:

0,18 г вероната растворяют в 40 мл воды и добавляют 10 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия, каплю метилового оранжевого (1 : 1000) и 0,04 мл 0,1 н. соляной кислоты. Навеску около 0,2 г диэтилбарбитуровокислото натрия растворяют в 40 мл воды, добавляют каплю раствора метилового оранжевого и титруют из бюретки точного титрования 0,1 н. раствором соляной кислоты до получения окраски, соответствующей окраске свидетеля. Из израсходованного на титрование объема соляной кислоты вычитают 0,04 мл.

1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты соответствует 0,02062 г диэтилбарбитуровокислото натрия.

ФЕНИЛЭТИЛБАРБИТУРОВАЯ КИСЛОТА, ЛЮМИНАЛ, $C_{12}H_{12}O_3N_2$



Люминал представляет собой белый кристаллический порошок со слегка горьковатым вкусом, т. пл. 173—174°, с большим трудом растворяется в холодной воде; 1 часть его растворяется в 40 частях кипящей воды, в 15 частях эфира и в 10 частях спирта. Люминал существует в трех модификациях: метастабильная форма, т. пл. 156—157°, кристаллизуется в виде тонких длинных игольчатых кристаллов, заостренных на концах; метастабильная форма, т. пл. 166—167°, короткие призматические кристаллы, скошенные по краям; стабильная форма, т. пл. 174°, ромбоэдрические таблички и пластинки.

Люминал дает с фосфатом аммония соединение, кристаллизующееся в виде желтых сростков, игл и сфероидов.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Реакция с селенистой кислотой см. Веронал. Методы идентификации и определения фенилэтилбарбитуровой кислоты, диэтилбарбитуровой кислоты и этилуретана при одновременном их присутствии в смесях и в растворах см. [29].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Определение методом нейтрализации [27]. Навеску люминала (около 0,1—0,2 г) растворяют в 10 мл нейтрального метилового спирта, в случае необходимости—при нагревании. Добавляют 10 мл только что прокипяченной воды и 4—6 капель 0,1-процентного спиртового раствора тимолфталейна и титруют 0,1 н. раствором едкого натра, не содержащим карбонатов, до появления синей окраски. Полученный раствор может быть обратно оттитрован 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии капли 0,2-процентного раствора метилового красного или, еще лучше, капли 0,2-процентного спиртового раствора солянокислого п-этоксихризоидина.

Определение фенилэтилбарбитуровокислото натрия [28]. Фенилэтилбарбитуровокислый натрий может быть определен методом нейтрализации достаточно точно при условии применения свидетеля. Последний готовится из 0,2 г точно точно при условии применения свидетеля. Последний готовится из 0,2 г фенилэтилбарбитуровой кислоты, растворенной в 25 мл чистого этилового спирта, к которой добавлено 15 мл воды, 10 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия, 0,25 мл бромфенолового синего (1 : 2500) и 0,02 мл 0,1 н. соляной кислоты.

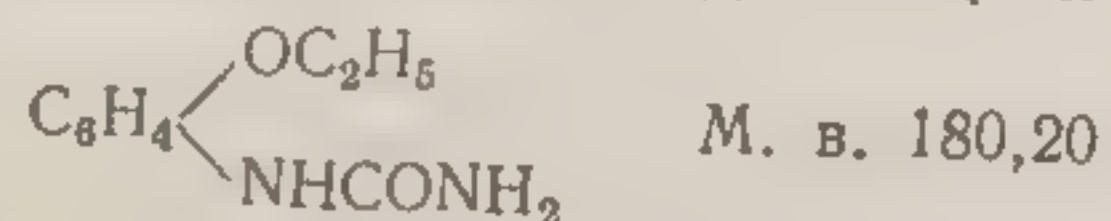
Около 0,25 г фенилэтилбарбитуровокислото натрия, точно взвешенных, растворяют в 15 мл воды и добавляют 25 мл чистого этилового спирта и 0,25 мл раствора бромфенолового синего (см. выше). Раствор титруют из бюретки точного титрования 0,1 н. раствором соляной кислоты до окраски, соответствующей окраске свидетеля. Из объема, израсходованного на титрование раствора

соляной кислоты, вычитают 0,02 мл. 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты соответствует 0,02542 г этилфенилбарбитуровокислого натрия.

Возможно обойтись и без свидетеля, так как переход окраски от синей к зеленой наблюдается достаточно резко, а поправка очень мала. Такой способ собственно пригоден и для определения диэтилбарбитуровокислого натрия. Описание аргентометрического метода определения фенилэтилбарбитуровокислого натрия см. [30].

АРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ МОЧЕВИНЫ

п-ФЕНИЛКАРБАМИД, ДУЛЬЦИН $C_9H_{12}O_2N_2$



Дульцин представляет собой бесцветный, не изменяющийся при хранении на воздухе блестящий кристаллический порошок, т. пл. 172—173°; 1 часть дульцина растворяется в 800 частях воды при 20°, в 50 частях кипящей воды и в 25 частях спирта. Раствор 0,1 г дульцина в 300 мл воды имеет еще вполне ощущаемый сладкий вкус. Дульцин при нагревании выше температуры плавления разлагается с выделением аммиака и с образованием белого возгона.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) 0,02 г дульцина нагревают с 4 каплями расплавленного фенола и 4 каплями концентрированной серной кислоты до начала кипения, дают затем охладиться и растворяют в 10 мл воды. При приливании слоя едкого кали через несколько минут появляется синяя полоса.

б) Реактив: 1—2 г свежесажженной окиси ртути (II) растворяют в разбавленной азотной кислоте, добавляют раствор едкого натра только до появления осадка и разбавляют водой до 15 мл.

Несколько сантиграммов дульцина суспендируют в 5 мл воды, обрабатывают 4 каплями реактива и нагревают в течение 10 мин. на кипящей бане; появляется фиалково-синяя окраска, переходящая после добавления двуокиси свинца в фиолетовую [31].

в) Дульцин как производное *п*-аминофенола может быть обнаружен даже в присутствии сахара по способу, изложенному на стр. 154 [32]. 100 мг сахара, содержащего дульцин, например в количестве 1%, нагревают с равным весовым количеством резорцина и 1 мл концентрированной серной кислоты в течение 1,5—2 мин. до 180°. Смесь вливают в 5 мл воды и по охлаждении подщелачивают. Полученный раствор в проходящем свете кажется оранжево-красным с сильной зеленой флуоресценцией, что зависит от образования из сахара сульфифлуоресцина. К раствору приливают небольшое количество спиртового раствора иода; теперь жидкость в проходящем свете имеет светлосинюю окраску, причем зеленая флуоресценция сохраняется. Фиолетовая окраска отчетливо заметна при разбавлении до 100 мл.

О разделении дульцина и сахара [33] см. на стр. 298.

ГУАНИДИН CH_5N_3
 $NH_2C(NH)NH_2$ М. в. 59,07

Гуанидин—бесцветная кристаллическая масса, расплывающаяся на воздухе и притягивающая углекислоту. Гуанидин представляет собой сильное одноосновное основание и дает с одним эквивалентом кислоты хорошо кристаллизующиеся соли. Из этих солей следует отметить нитрат $CH_5N_3 \cdot HNO_3$, отличающийся трудной растворимостью в воде.

Для аналитических целей может быть использован пикрат гуанидина $\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, трудно растворимый в воде и особенно в растворе пикрата аммония.

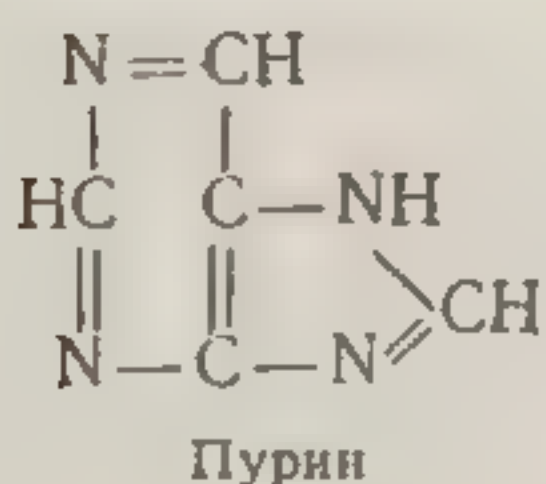
Различные замещенные гуанидины, например α -трифенилгуанидин, осаждаются пикриновой кислотой даже при разбавлении 1 : 10 000 [34].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kretschmayer R., Jesserer H., *Biochem. Z.*, 292, 419 (1937).
2. Fosse R., *Compt. rend.*, 158, 1076, 1554 (1914); 159, 253 (1914).
3. van Slyke D. D., Callen G. E., *J. biol. Chemistry*, 19, 211 (1914); *Z. analyt. Chem.*, 55, 416 (1916); Cole S. W., *Biochem. Z.*, 25, 1653 (1931); Leiboff S. L., Kahn B. S., *J. lab. chim.*, 17, 77 (1931); *Z. analyt. Chem.*, 93, 70 (1933).
4. Cuny L., Robert J., *Bull. soc. chim. biol.*, 13, 1167, (1931); *Z. analyt. Chem.*, 93, 68 (1933).
5. Wagner J., *Z. Unters. Lebensmittel*, 84, 523 (1942).
6. Reichert B., Schwabs U., *Pharmazie*, 2, 348 (1947).
7. Lustig B., Bromberg H., *Biochem. Z.*, 238, 321 (1931).
8. Ekkert L., *Pharmaz. Zentralhalle Deutschl.*, 73, 369 (1932).
9. Doser H., *Arch. Pharmaz.*, 281, 251 (1943).
10. Fleury P., *J. pharmac. chim.*, (8), 2, 465 (1925); *Z. analyt. Chem.*, 90, 54 (1932).
11. Bodendorf, *Arch. Pharmaz.*, 270, 290 (1932).
12. Flotow E., *Pharmaz. Zentralhalle Deutschl.*, 88, 198 (1949).
13. Fischer R., *Arch. Pharmaz.*, 277, 305 (1939); Stryzowski, Deverin, *Helv. Chim. Acta*, 16, 1288 (1933).
14. Denigés G., *Mikrochem.*, 3, 316 (1931).
15. van Itallie L., Steenhauer A., *Mikrochem.*, Emich-Festschrift, 1930, 166.
16. Erismann O., Joachimoglu G., *Biochem. Z.*, 199, 272 (1928).
17. Fischer R., *Mikrochem.*, 10, 409 (1932).
18. Fischer R., Kofler A., *Arch. Pharmaz.*, 270, 207 (1932); Kofler A., Fischer R., *ibid.*, 273, 483 (1935).
19. Hansen A., *Swensk kem. Tidskr.*, 56, 290 (1944); *Zbl.*, 1945, I, 1040.
20. Jespersen J. C., Larsen K. Th., *Arch. Pharmaz.*, 275, 28 (1937).
21. Fabre R., *J. pharmac. chim.*, 7, 26, 241 (1922).
22. Tiffenau, *Bull. soc. chim. Fr.*, 33, 183 (1923).
23. Lyon, Dox, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 288 (1929).
24. Oettel H., *Arch. Pharmaz.*, 274, 1 (1936).
25. Kofler A., *Mikrochemie*, 33, 4; *ref. Pharmaz. Zentralhalle Deutschl.*, 88, 241 (1949).
26. Ekkert L., *Pharmaz. Zentralhalle Deutschl.*, 73, 487 (1932).
27. Gervay V., *Pharmaz. Zentralhalle Deutschl.*, 83, 493 (1942).
28. Poethke W., *Pharmaz. Zentralhalle Deutschl.*, 82, 541 (1941).
29. Bari v. S., *Pharmaz. Zentralhalle Deutschl.*, 81, 61 (1940).
30. Kocsis E. A., Kovács E., *Z. analyt. Chem.*, 124, 40 (1942).
31. Jorissen A., *Z. analyt. Chem.*, 35, 628 (1896).
32. Vlenzenbeek, *Pharmaz. Zentralhalle Deutschl.*, 78, 265 (1937).
33. Camilli S., Petrussi C., *Z. Unters. Lebensmittel.*, 24, 248 (1912); Tortelli M., Piazza E., *Z. analyt. Chem.*, 52, 62 (1913).
34. Prelinger M., *Monatsh.*, 13, 97 (1892); Emich, *ibid.*, 12, 23 (1891).

Глава XV

ПУРИНЫ



К группе пуринов принадлежит ряд важных природных веществ, из которых особенного внимания заслуживают соединения, являющиеся или продуктами распада при обмене веществ ■ животных организмах, или входящие в качестве звеньев в состав молекул нуклеиновых кислот. В основе молекулы пуринов лежит циклическая система, построенная из пиримидинового и имидазольного колец.

Наиболее важными производными пурина, с которыми чаще всего приходится встречаться в анализе, можно считать оксипурины, а из них—2,6-диоксипурин, ксантин и его метилзамещенные—кофеин, теобромин и теофиллин (см. стр. 409) и наконец 2,6,8-триоксипурин, мочевую кислоту.

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

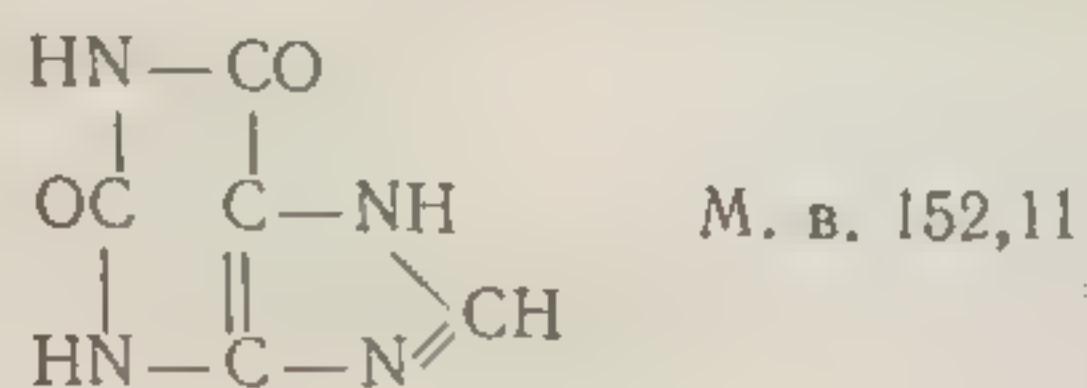
Оксипурины—соединения амфотерного характера—проявляют как основные, так и кислотные свойства и легко растворяются в водных щелочах. Кислотные свойства обуславливаются изомеризацией группы—CO—NH—в группу—C(OH)=N—. После замещения всех атомов водорода и особенно тех, которые способны к образованию группы—ОН, а также водородов в имидазольном кольце, соединение теряет кислые свойства, сохраняя основные. Мочевая кислота растворяется в водных растворах щелочей и дает характерные соли с катионами; подобным образом ведут себя и теобромин, 3,7-диметилксантин и теофиллин; наоборот, кофеин (1,3,7-триметилксантин) не дает солей с катионами, но сохраняет свои основные свойства. Известны хлористоводородная и щавелевокислая соли кофеина.

Все оксипурины, как правило, представляют собой бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся при высоких температурах, а иногда при нагревании разлагающиеся еще до начала плавления. Они трудно растворимы в холодной воде, а по большей части также и в горячей. Растворимость пуринов повышается по мере увеличения в молекуле числа атомов кислорода. Метилирование пуриновых соединений приводит к понижению температуры плавления и уменьшает растворимость в воде, повышая способность к кристаллизации.

Сам ксантин почти не изменяется при кипячении со щелочами, метилированные же ксантины расщепляются, и тем легче, чем больше в них метильных групп [1]. Открытие большинства пуринов основано на реакции окисления, при котором разрывается имидазольное кольцо. В случае мочевой кислоты образуется аллоксантин, дающий с аммиаком аммонийную соль пурпурной кислоты, так называемый мурексид, легко распознаваемый по красно-фиолетовой окраске. Окисление ведут хлорной водой, бромной водой, азотной кислотой

и перекисью водорода. Эта реакция известна под названием мурексидной реакции. Подобную окраску дают и метилированные пурины, например кофеин, образующий тетраметилксантин, известный под названием амалиновой кислоты.

2,6-ДИОКСИПУРИН, КСАНТИН $C_5H_4O_2N_4$



Ксантин кристаллизуется в виде бесцветных сростков кристаллов, содержащих 1 молекулу воды (из разбавленного теплого щелочного раствора при действии уксусной кислоты); теряет воду при 125—130°. Ксантин ничтожно мало растворим в воде, нерастворим в спирте и эфире, легко растворяется в щелочах и аммиаке и нерастворим в баритовой воде.

Натриевая соль ксантина $C_5H_3O_2N_4Na \cdot H_2O$ кристаллизуется из воды; хлористоводородный ксантин $C_5H_4O_2N_4 \cdot HCl$, сферические сростки кристаллов, разлагается водой; серебряная соль ксантина $C_5H_2O_2N_4Ag_2 \cdot H_2O$, объемистый осадок, выпадающий из аммиачного раствора ксантина при действии нитрата серебра.

Горячая разбавленная азотная кислота растворяет ксантин без выделения газа, после выпаривания остается масса лимонно-желтого цвета, растворяющаяся в растворе едкого кали с яркой желтой окраской.

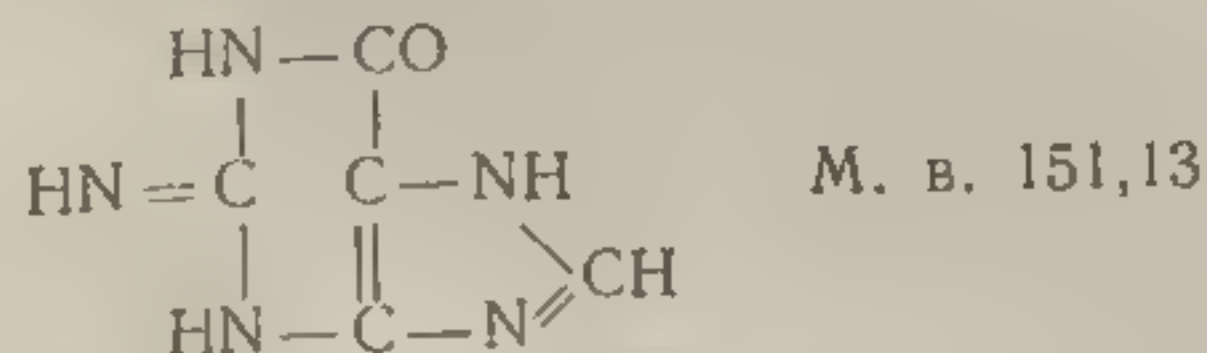
КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Раствор ксантина в разбавленном растворе едкого натра окрашивается от прибавления диазобензолсульфокислоты в красный цвет.

б) Если в раствор хлорной извести в разбавленном едком натре внести несколько кристалликов ксантина, то около каждого кристаллика образуется поле, окрашенное сначала в темнозеленый цвет, вскоре изменяющееся в коричневое и затем быстро исчезающее.

в) *Проба Вейделя*. Небольшое количество ксантина кипятят с хлоратом калия и соляной кислотой, смесь выпаривают на водяной бане и обрабатывают остаток парами аммиака; остаток довольно скоро окрашивается в темнокрасный цвет.

2,2-АМИНО-6-ОКСИПУРИН, ГУАНИН $C_5H_5ON_5$

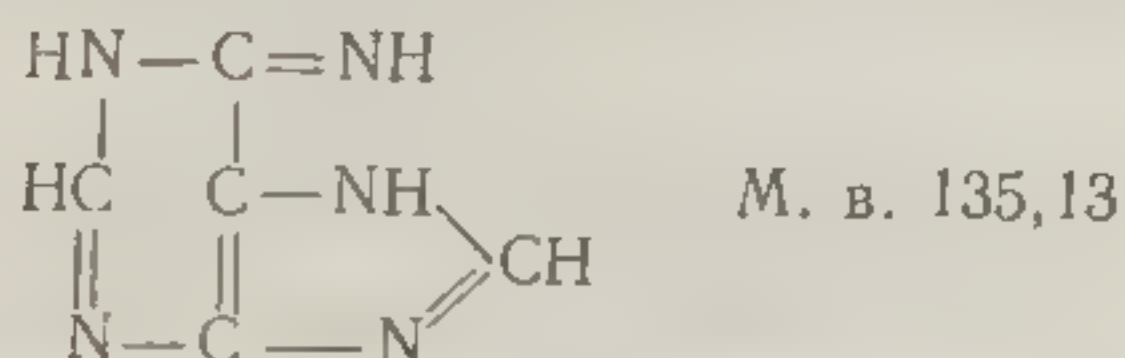


Гуанин представляет собой твердое кристаллическое вещество, нерастворимое ни в воде, ни в спирте; гуанин с трудом растворяется в аммиаке, значительно легче—в щелочах и минеральных кислотах. Не изменяется при нагревании до 220°. При длительном кипячении с 25-процентной соляной кислотой разлагается почти нацело, образуя аммиак и ксантин; еще легче разложение протекает под действием азотистой кислоты.

Сернокислый гуанин $(C_5H_5ON_5)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, кристаллы, теряющие воду при 120°; метафосфат $C_5H_5ON_5 \cdot HPO_3$, белый осадок, трудно растворимый в воде и разбавленных кислотах. Пикрат $C_5H_5ON_5 \cdot C_6H_3O_7N_3 \cdot H_2O$, трудно растворим, при 100° теряет воду, т. пл. 255—260°.

Для открытия гуанина используется осаждение его в виде соли метафосфорной кислоты [2] или пикрата, а также соединения с феррицианидом калия [3]. Гуанин дает с диазобензолсульфокислотой в растворе карбоната натрия красную окраску [4].

6-АМИНОПУРИН, АДЕНИН $C_5H_5N_5$



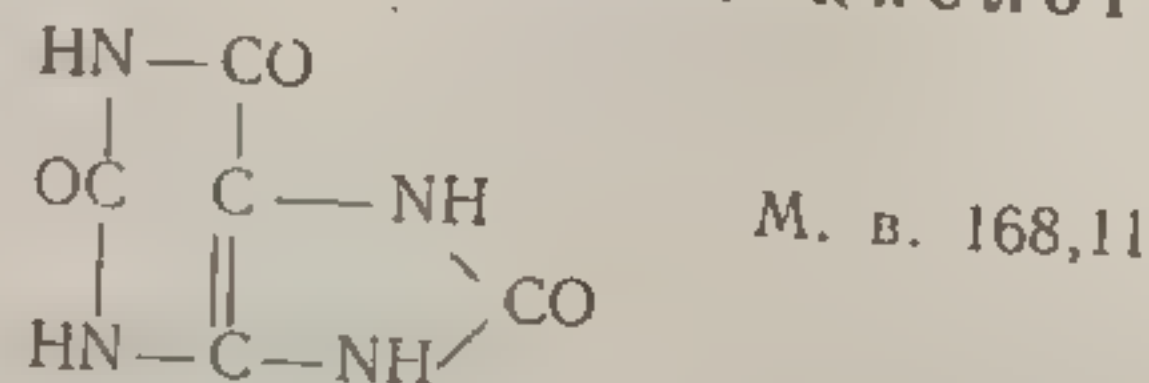
Аденин из разбавленных водных растворов на холоду кристаллизуется в виде длинных игольчатых кристаллов с 3 молекулами воды, при 110° теряет кристаллизационную воду; после осаждения аммиаком из раствора хлористоводородной соли дает безводные кристаллы, имеющие под микроскопом вид точильных камней. Плавится при быстром нагревании в капилляре при $360-365^\circ$ с разложением. Сублимируется при 220° без разложения. Весьма трудно растворим в холодной воде, легко — в горячей, плохо растворяется в спирте, нерастворим в эфире. Легко растворяется в минеральных кислотах, образуя соли, в разбавленной уксусной кислоте, а также в теплом растворе аммиака и в едких щелочах.

Хлористоводородная соль $C_5H_5N_5 \cdot HCl \cdot 0,5H_2O$, довольно трудно растворяется в воде; сульфат $(C_5H_5N_5)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, хорошо кристаллизуется, труднее растворим, чем хлористоводородная соль; хлораурат $C_5H_5N_5 \cdot HCl \cdot H_2O$, блестящие оранжевые кристаллы; пикрат $C_5H_5N_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$, призмы из горячей воды, очень плохо растворяется в холодной воде (1 : 3500), разлагается при нагревании до $279-281^\circ$ с выделением газа; серебряные производные $C_5H_4N_5Ag$ и $C_5H_3N_5Ag_2 \cdot H_2O$, осаждаются из аммиачного раствора нитратом серебра; бензоиладенин, кристаллизуется из горячей воды в виде длинных игл, т. пл. $234-235^\circ$.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Аденин не дает мурексидной реакции. 0,5-процентный раствор аденина окрашивается от прибавления хлорида железа (III) [5] в интенсивный красный цвет. Аденин дает реакцию сочетания с диазобензолсульфокислотой, но в отсутствие избытка щелочи [6] осаждается сульфатом меди и бисульфитом натрия [7]. При нагревании солянокислого раствора аденина с цинком, взятым в избытке, появляется вскоре исчезающая пурпурно-красная окраска; бесцветный раствор после добавления едкого натра медленно окрашивается в красный и позднее в коричнево-красный цвет [8]. Количественное определение аденина основано на осаждении его в виде пикрата [9].

2,6,8-ТРИОКСИПУРИН, МОЧЕВАЯ КИСЛОТА $C_5H_4O_3N_4$



Мочевая кислота кристаллизуется из горячей воды в виде мелкого кристаллического порошка, имеющего под микроскопом вид прямоугольных табличек. При нагревании разлагается не плавясь. Мочевая кислота с трудом растворяется в воде, в кипящей воде растворяется в отношении 1 : 1250, нерастворима в спирте и эфире, легко растворима в щелочах, мало растворима в

аммиаке. С концентрированной серной кислотой дает соединение состава $C_5H_4O_3N_4 \cdot 2H_2SO_4$. Для мочевой кислоты известны два ряда солей: кислые ураты $C_5H_3O_3N_4Me^I$ и средние ураты $C_5H_2O_3N_4Me^I_2$. Кислый урат аммония $C_5H_3O_3N_4 \cdot NH_4$ растворяется в воде при 18° в отношении 1 : 2415; кислый урат натрия $C_5H_3O_3N_4Na \cdot H_2O$, тонкие иголки, растворяется в воде при 18° в отношении 1 : 1200, при 37° — 1 : 700, водные растворы его имеют нейтральную или самое большее слегка щелочную реакцию. Средний урат натрия $C_5H_2O_3N_4Na_2 \cdot 2H_2O$, теряет воду при 140° , 1 часть его растворяется при комнатной температуре меньше чем в 100 частях воды, растворы в результате гидролиза имеют сильную щелочную реакцию.

Обширная область химии мочевой кислоты и ее производных подробно рассматривается в монографии Бильца [10].

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Мочевая кислота восстанавливает раствор Фелинга, щелочной раствор перманганата калия и раствор нитрата серебра. Если на фильтровальную бумажку, смоченную раствором нитрата серебра, прилить каплю раствора мочевой кислоты, содержащего карбонат натрия, то появляется черное пятно вследствие образования металлического серебра.

Мурексидная реакция. Раствор мочевой кислоты выпаривают на водяной бане с разбавленной азотной кислотой и обрабатывают парами аммиака или просто приливают раствор аммиака; появляется пурпурно-красная окраска (см. выше), изменяющаяся после добавления раствора едкого натра в сине-фиолетовую.

Реакция Фолина и Дени [11]. Реактив. 10 г вольфрамата натрия (чистейшего) и 8 мл 85-процентной фосфорной кислоты нагревают, добавив 75 мл воды, с обратным холодильником в течение 2 час. и по охлаждении разбавляют до 100 мл водой.

5 мл раствора фосфорновольфрамовой кислоты смешивают с незначительным количеством мочевой кислоты и обрабатывают избытком раствора карбоната натрия; появляется синяя окраска. Подобная окраска получается и при действии на 1-процентный раствор мочевой кислоты 10-процентного раствора фосфорновольфрамовой кислоты и 5-процентного раствора динатрийфосфата [12].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

а) Количество мочевой кислоты часто приходится определять в моче или других выделениях организма. Для этой цели можно использовать трудную растворимость мочевой кислоты; последняя выделяется из мочи через несколько часов после добавления соляной кислоты, ее собирают во взвешенном тигле, высушивают и взвешивают. Предварительно из мочи удаляют примеси, обрабатывая ее, например, ацетатом уранила. Применяется также и осаждение в виде труднорастворимого урата цинка. В моче растворяют сульфат цинка и добавляют по каплям при $70-80^\circ$ раствор едкого натра до слабощелочной реакции. Осадок урата цинка отфильтровывают, промывают и растворяют в 25-процентной соляной кислоте. Раствор выпаривают примерно до $1/5$ первоначального объема и мочевую кислоту, выпадающую после 4-часового стояния, отфильтровывают, высушивают и взвешивают.

б) Для осаждения мочевой кислоты особенно пригодна ее двойная магниевосеребряная соль [13]. Мочу обрабатывают избытком магниевой соли, отфильтровывают осадок и осаждают в фильтрате мочевую кислоту аммиачным раствором серебра. При промывании осадка 2-процентной серной кислотой в раствор переходят все пуриновые основания; в остатке определяют мочевую кислоту. С этой целью можно обработать осадок сероводородом или сульфидом натрия, отфильтровать раствор от сульфида серебра и выделить из фильтрата

мочевую кислоту, подкисляя соляной кислотой. Мочевую кислоту или непосредственно взвешивают, или определяют ее количество по содержанию азота, или титруют 0,05 н. раствором перманганата калия [14].

100 мл мочи смешивают в измерительном цилиндре с 20 мл магниальной смеси и оставляют стоять в течение 5 мин., отфильтровывают 60 мл раствора, что соответствует 50 мл мочи, и добавляют 10 мл аммиачного раствора серебра. Этот раствор оставляют спокойно стоять в течение 10 мин., а затем переносят осадок на фарфоровую воронку, отсасывают водоструйным насосом и промывают водой, содержащей небольшое количество аммиака. Затем наливают в воронку 20 мл 2-процентного раствора серной кислоты и снова отсасывают. Фильтрат содержит пуриновые основания. Осадок с фильтра переносят количественно в стакан, снимая стеклянной палочкой частицы, приставшие к стенке. Осадок вместе с водой, использованной на его смывание, обрабатывают 5 мл серной кислоты и титруют 0,05 н. раствором перманганата.

1 мл 0,05 н. раствора перманганата соответствует 0,00375 г мочевой кислоты.

Колориметрическое определение. Для колориметрического определения мочевой кислоты используется синяя окраска, которую она дает с фосфорномолибденовой кислотой и динатрийфосфатом [12]. Окраска эта достаточно стойка и сохраняется в течение нескольких часов. Растворы белка, альбумоз, пептонов, креатина, креатинина и сахара в условиях реакции окраски не дают. Эти соединения дают синюю окраску с фосфорномолибденовой кислотой только в присутствии едкого кали или едкого натра.

Для колориметрического определения рекомендовано также использовать синюю окраску, которая появляется при действии на мочевую кислоту фосфорновольфрамовой кислоты в присутствии большого количества цианида натрия [15].

Определение мочевой кислоты в присутствии мочевины [16]. Чтобы определить мочевую кислоту в присутствии мочевины, последнюю удаляют, разлагая действием уреазы, а затем мочевую кислоту превращают под действием уриказы в аллантаин, и далее под действием аллонтаиназы—в аллонтаиновую кислоту. Последняя при гидролизе дает мочевины, осаждаемую затем ксант-гидролом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fischer E., Ber., 31, 3269 (1898).
2. Wulff, Z. physiol. Chem., 17, 483 (1893).
3. Capranica St., Z. physiol. Chem., 4, 233 (1880).
4. Burian, Ber., 37, 705 (1904).
5. Krüger M., Z. physiol. Chem., 16, 165 (1892).
6. Burian, Ber., 37, 706 (1904).
7. Krüger M., Z. physiol. Chem., 18, 352 (1894).
8. Kossel, Z. physiol. Chem., 12, 252 (1888); Fischer E., Ber., 30, 2241 (1897).
9. Bruhns, Ber., 23, 225 (1890).
10. Biltz H., Die neuere Harnsäurechemie, Tatsachen und Erklärungen, Leipzig, 1936.
11. Folin O., Denis W., J. biol. Chim., 12, 239 (1912); Z. analyt. Chem., 53, 533 (1914).
12. Riegler E., Z. analyt. Chem., 51, 466 (1912).
13. Ludwig, Z. analyt. Chem., 21, 148 (1882); 24, 638 (1885); Salkowski E., ibid., 24, 637 (1885); Z. physiol. Chem., 14, 31 (1890); Folin, Shaffer, ibid., 40, 628 (1901); Kretschmer, Biochem. Z., 50, 223 (1913).
14. Schewket O., Biochem. Z., 224, 322 (1930).
15. Benedict St., J. biol. Chemistry, 51, 187 (1922); Z. analyt. Chem., 66, 206 (1925).
16. Fosse R., Brunel A., de Graeve P., Compt. rend., 190, 693 (1930); Z. analyt. Chem., 88, 60 (1932).

Белки
щества при
звеньев вхо
аминокисло
при расщеп
аминокисло
пурин и пи
протеидов,
исследовани
потому что
тами и дру
чаются чере
главную ро

Несмо
ных белко
использую
ных белко
небольших
их раство
высокие
из раство

В чис
римость н
для идент

Раств
(коагулир
ратура ко
ных к на

Белки
и проявл
своей изо

которые бы
и все поч

Откр
реакций,
белка. Д

в резуль
Реак
ные реа

влияетс
аминокис

* То
лочная

Глава XVI

БЕЛКИ

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

Белки представляют собой высокомолекулярные азотсодержащие вещества природного происхождения, в состав которых в качестве основных звеньев входят аминокислоты. Те белки, которые построены из одних только аминокислот, носят название протеинов или простых белков, те же, которые при расщеплении помимо аминокислот дают и молекулы, не являющиеся аминокислотами, например фосфорную кислоту при расщеплении казеина, пурин и пиримидинфосфорнокислые эфиры сахаров при расщеплении нуклеопротеидов, обозначаются как сложные белки или протеиды. Новейшие исследования показали, что такое деление вряд ли является правильным, потому что большинство белковых веществ содержит наряду с аминокислотами и другие составные части; протеины же в точном смысле слова встречаются чрезвычайно редко. Среди компонентов неаминокислотного характера главную роль играют углеводы [1].

Несмотря на существенные различия в химическом строении разных белков, им присущ ряд одинаковых или близких свойств, которые используются для целей анализа. Большая часть простых и сложных белков совсем или почти нерастворима в чистой воде; присутствие небольших количеств солей или других веществ в растворе способствует их растворению в довольно значительных количествах. С другой стороны, высокие концентрации некоторых солей вызывают высаливание белков из растворов.

В чистом спирте белки нерастворимы; в разбавленном спирте их растворимость настолько различна, что это свойство может быть использовано для идентификации некоторых белков.

Растворы белков являются коллоидами и при нагревании свертываются (коагулируют). Свертывание—свойство, общее для всех белков, хотя температура коагуляции у разных белков различна. Так, у наиболее чувствительных к нагреванию белков свертывание происходит уже около 56°.

Белки представляют собой слабые электролиты амфотерного характера и проявляют хорошие буферные свойства. Каждый белок характеризуется своей изоэлектрической точкой*. Большинство белков аморфно, и лишь некоторые были получены в кристаллическом состоянии. Они оптически активны и все почти без исключения имеют левое вращение.

Открытие белков представляет непростую задачу, так как не существует реакций, которые позволили бы без всяких сомнений доказать присутствие белка. Достаточно убедительными можно считать только данные, полученные в результате проведения нескольких различных проб.

Реакции, применяемые для открытия белков, разделяются на цветные реакции и реакции осаждения; большая часть этих реакций обусловливается присутствием в молекуле белка какой-нибудь определенной аминокислоты.

* То есть той концентрацией водородных ионов, при которой равны кислотная и щелочная ионизация.

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ

Ксантопротеиновая реакция. При действии на раствор белка концентрированной азотной кислоты уже на холоду, но скорее при нагревании, появляется интенсивная желтая окраска. Эта реакция зависит от присутствия в молекуле белка тирозина или триптофана (см. выше).

Биуретовая реакция. Сильно щелочной раствор белка после добавления нескольких капель 1-процентного раствора сульфата меди окрашивается на холоду в красно-фиолетовый (до сине-фиолетового) цвет, подобно биурету (см. выше). Эту реакцию дают все белковые вещества и продукты их частичного расщепления—пептоны, а также и синтетические полипептиды.

Реакция образования сульфида свинца. При кипячении раствора белка с раствором едкого натра и основным ацетатом свинца появляется темная окраска или серовато-черный осадок сульфида свинца. Реакция эта объясняется присутствием цистина (см. цистин).

Реакция Милона. Прибавление к раствору белков реактива Милона (см. стр. 93) вызывает появление белого осадка, окрашивающегося при нагревании в красноватый или темнокрасный цвет. Эта реакция объясняется присутствием в белках тирозина.

Реакция Паули с диазобензолсульфокислотой. К раствору белка, обработанному небольшим количеством карбоната натрия, добавляют несколько миллилитров свежеприготовленного раствора диазобензолсульфокислоты; появляется вишнево-красная окраска, переходящая при подкислении в оранжево-красную. Способность белков вступать в реакцию сочетания с диазосоединениями зависит от присутствия в них гистидина и тирозина (см. Гистидин и Тирозин).

Реакция Адамкевича—Гопкинса. Около 5 мл раствора белка обрабатывают 1 мл раствора глиоксиловой кислоты (см. стр. 282); при подслаивании концентрированной серной кислотой в случае белков, в состав которых входит триптофан, появляется характерное фиолетовое кольцо.

Реакции с нингидрином и нафтохиноном, описанные на стр. 267, в соответствующих случаях также могут быть использованы для открытия белков.

РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ

Высаливание. Для высаливания белков из растворов применяются хлорид натрия, сульфат натрия, ацетат натрия, сульфат магния, ацетат калия, хлорид кальция, нитрат кальция и сульфат аммония. Некоторые из перечисленных солей высаливают белки не только при насыщении раствора солью; определенные белки высаливаются ими и при достаточно низких концентрациях; к таким солям относится сульфат аммония. При помощи этих солей удается произвести и дробное осаждение белков [2].

Условия, при которых происходит осаждение сульфатом аммония, настолько характерны для отдельных белков (за редкими исключениями), что это свойство можно сравнить с растворимостью, характеризующей кристаллические вещества.

Осаждение солями тяжелых металлов. Ацетат свинца, реактивы Майера и Драгендорфа (стр. 394 и 395), ацетат меди, сульфат меди, хлорид ртути (I), сульфат цинка и т. д. осаждают белки из их растворов.

Осаждение кислотными реагентами. Разбавленная азотная кислота осаждает белки из водных растворов; особенно рекомендуются для осаждения ферроцианид калия в уксуснокислом растворе, таннин в уксуснокислом растворе, фосфорновольфрамовая кислота, фосфорномолибденовая кислота и трихлоруксусная кислота.

Для открытия белков в растворах, например в моче, пригодна особенно чувствительная реакция с сульфосалициловой кислотой [3]. С этой же целью применяют водный раствор пикриновой и лимонной кислот.

Потреб
ческих жид
на свертыва
филт্রে, п
предпочита
в нем азота
няемый на
содержание
но и други
тем при пе
того, чтобы
множителе
шей части
содержани
умножение
неправиль
зеин, умн
тины—на

Особе
тельных б
в тех или
например,
для овса,
и льняно
случае, д
множител

Для
мер при
вой и ли
рованной
нию белк
пробирке
белка и

Знач
ние отде
работать
белков и
При
содержа
нефелом
определ
в други
личных

Опр
крови
определ
разбавл
щенног
уксусн
ждают
лина—
взвеш
щего

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕЛКОВ

Потребность в количественном определении белков, особенно в биологических жидкостях, возникает весьма часто. Наиболее простой способ основан на свертывании белка при кипячении. Осадок белка собирают на взвешенном фильтре, промывают, высушивают и взвешивают. В большинстве случаев предпочитают количество белка в осадке вычислять на основании содержания в нем азота, определяемого по методу Кьельдаля. Этот способ, часто применяемый на практике, дает собственно лишь более или менее приближенное содержание белка, поскольку при этом определяется азот не только белков, но и других азотсодержащих веществ, определяемых по Кьельдалю. Между тем при пересчете весь найденный азот принимается за белковый азот. Кроме того, чтобы пересчитать количество азота на количество белка, пользуются множителем 6,25. Эта величина вытекает из среднего содержания азота, в большей части белков составляющего 16%. Встречаются, однако, случаи, когда содержание азота в белке настолько отклоняется от указанной цифры, что умножение найденного количества азота на 6,25 приводит к совершенно неправильным результатам. Поэтому принято, например при расчете на казеин, умножать найденное количество азота на 6,37, а при анализе желатинина—на 5,55.

Особенно большие колебания в содержании азота наблюдаются у растительных белков, так что при расчете на белок результатов определения азота в тех или иных природных продуктах пользуются особыми множителями; например, для бобов сои, рапса и кукурузы применяют множитель 6,00; для овса, ржи и гороха—множитель 5,70; для земляных орехов, хлопкового и льняного семени, миндаля, подсолнухов—множитель 5,50. Во всяком случае, данные анализа всегда следует сопровождать указанием величины множителя, который был использован при вычислении содержания белков.

Для быстрого приблизительного определения содержания белка, например при исследовании мочи, применяют осаждение белка раствором пикриновой и лимонной кислот; объем полученного осадка измеряют в особой градуированной пробирке, на которой нанесены деления, соответствующие содержанию белка в тысячных долях; осадок можно также отделять в градуированной пробирке центрифугированием. Для количественного определения собственно белка и перевариваемого белка предложены различные методы [4].

Значительно более трудную задачу представляет количественное определение отдельных белков в природных веществах. С течением времени удалось разработать ряд методов, в которых использованы и физико-химические свойства белков и осаждение их как нейтральными солями, так и кислотными реагентами.

При помощи подобных методов белки разделяются на фракции, в которых содержание белка устанавливается различными путями: рефрактометрически, нефелометрически, колориметрически, по весу осадка и по количеству азота, определяемого по Кьельдалю. Такого рода методы подробнее рассматриваются в других работах [5, 6]. Здесь же будет приведено как пример определение различных белков в сыворотке крови и в молоке.

Определение общего количества белка, альбумина и глобулина в сыворотке крови [7]. Прежде всего определяется общее содержание белка, так как для определения альбумина и глобулина используется определенным образом осажденный раствор. Осаждение общего белка производится смесью насыщенного раствора сульфата калия и натрия и раствора таннина, содержащего уксусную кислоту. В осадке определяют азот по Кьельдалю. Глобулин осаждают в отдельной пробе сульфатом аммония, а в фильтрате от осадка глобулина—альбумин смесью сульфата калия-натрия и таннина. Последний осадок взвешивают и количество глобулина вычисляют по разности между весом общего белка и альбумина.

Р е а к т и в ы. 1) Насыщенный раствор сульфата калия и натрия: 40,0 г сульфата калия и 202,5 г сульфата натрия растворяют в 360,0 мл воды и фильтруют. 2) Раствор таннина: 7,0 г таннина и 10,0 г хлорида натрия растворяют в 5 мл уксусной кислоты и разбавляют водой до 100 мл. 3) Раствор для осаждения глобулина: 3 части насыщенного раствора сульфата аммония и 2 части смеси из 29,0 части 0,2 н. раствора уксусной кислоты и 171,0 части 0,2 н. раствора ацетата натрия. 4) Раствор для промывания осадков общего белка и альбумина: 50 мл насыщенного раствора сульфата калия-натрия и 10 мл раствора таннина разбавляют водой до 1 л.

О с а ж д е н и е о б щ е г о б е л к а. 0,5 мл сыворотки крови обрабатывают 15 мл воды, 5 мл насыщенного раствора сульфата калия-натрия и 1,0 мл раствора таннина. Осадок собирают на фильтре и промывают раствором 4. Затем осадок вместе с фильтром сжигают по Кьельдалю и определяют азот. После того как будет определено общее содержание белка, сыворотку разбавляют 0,9-процентным раствором хлорида натрия так, чтобы общее содержание белка не превышало 2%, причем пользуются для расчета следующей формулой:

2 мл сыворотки + (A—2) мл 0,9-процентного раствора хлорида натрия, где A—процентное содержание общего белка.

1 мл разбавленной сыворотки вливают в пробирку для центрифугирования, добавляют 5 мл раствора для осаждения глобулина (раствор 3) и центрифугируют. Из прозрачного раствора, находящегося над осадком глобулина, отбирают пипеткой 5 мл, разбавляют их 15 мл воды и осаждают альбумин 5 мл раствора сульфата калия-натрия и 1 мл раствора таннина. Осадок центрифугируют, сливают надосадочную жидкость, взбалтывают осадок с раствором 4 и снова центрифугируют; эту обработку повторяют три-четыре раза. Осадок альбумина переносят на фильтр и определяют в нем азот по Кьельдалю.

Быстрое определение общего количества белка в сыворотке крови для диагностических целей производят рефрактометрически. Содержание белков находят по специальным таблицам [8].

Количественное определение казеина, альбумина и глобулина в молоке. 10 мл молока обрабатывают 40 мл насыщенного раствора сульфата магния и вносят в нагретую до 40° смесь маленькими порциями тонко измельченный сульфат магния. Осадок отфильтровывают, промывают насыщенным раствором сульфата магния, высушивают и обезжиривают, экстрагируя эфиром в аппарате Сокслета; в остатке определяют азот по Кьельдалю и вычисляют затем содержание белка. Этот белок является смесью казеина и глобулина, так как альбумин в указанных условиях не осаждается.

Альбумин определяют в фильтрате, осаждая его уксусной кислотой при нагревании. В осадке альбумина также определяют азот по Кьельдалю. Если вместо сульфата магния вести осаждение сульфатом калия-алюминия при 40°, избегая избытка осадителя, в осадок выпадает только казеин. Из фильтрата после удаления казеина можно выделить альбумин и глобулин, действуя таннином. В обоих осадках определяется азот по Кьельдалю. Таким образом, при осаждении сульфатом магния альбумин и казеин будут определены каждый в отдельности, а глобулин вместе с казеином. Содержание глобулина находят вычитанием количества казеина из найденной суммы казеина и глобулина.

Определение серосодержащих групп в белках. Описано определение метионина, сероводорода и цистеина в продуктах гидролиза белка, позволяющее установить характер связи серы в белках; там же дается и аппаратура, требуемая для производства определения [9].

Удаление белков при исследовании биологических материалов. Чтобы удалить белки из жидких биологических материалов или вытяжек с целью определения других веществ, в некоторых случаях бывает достаточно нагреть

жидкость на
реактивом д
считать 20-
Белки м
последовате
Действие об
ствами фер
Р а с т
Р а с т в о
Просве
ферроциани
сульфата и
нескольких
Этот м
ного желти
лирована
Нейтральн
По на
удаления

1. M i c
2. H o f
Bioc
3. W o j
4. B ö m
Che
5. J e n
6. S t a
7. H e r
Che
8. H e i
Ber
9. K u
10. G r c

жидкость на водяной бане при соответствующем рН. Наиболее подходящим реактивом для удаления белков, не мешающим дальнейшему анализу, можно считать 20-процентный раствор трихлоруксусной кислоты.

Белки молока перед определением лактозы целесообразнее всего удалять последовательным осаждением ферроцианидом калия и сульфатом цинка. Действие обоих реактивов в отдельности усиливается адсорбционными свойствами ферроцианида цинка.

Раствор 1. 150,0 г ферроцианида калия растворяют в 1 л воды.
Раствор 2. 300,0 г сульфата цинка—в 1 л воды.

Просветляемую жидкость обрабатывают измеренным объемом раствора ферроцианида калия, хорошо перемешивают, затем добавляют равный объем сульфата цинка и снова перемешивают; смесь оставляют стоять в течение нескольких минут и фильтруют.

Этот метод может быть применен и для удаления белков из мяса и яичного желтка [10], но только после того, как главная масса белков будет коагулирована при простом нагревании на водяной бане при нейтральной реакции. Нейтральность среды легко достигается добавлением карбоната кальция.

По наблюдениям автора, этот метод часто оказывается пригодным и для удаления белков из вытяжек растительного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Michael F., Z. angew. Chem., A59, 212 (1947).
2. Hofmeister, Ann. Pathol., 24, 247 (1887); 25, 1 (1888); Abderhalden E., Biochem. Arb. Meth., II, 355.
3. Wöjahn H., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 85, 99 (1944).
4. Bömer A., Juckenack A., Tillmans J., Handbuch der Lebensmittel-Chemie, p. II, Berlin, 1935, S. 607—610.
5. Jendrassik L., Krigl K., Biochem. Z., 220, 20 (1930).
6. Starlinger W., Hartl K., Biochem. Z., 160, 113, 131, 154 (1925).
7. Henriques V., Klausen U., Biochem. Z., 254, 414 (1932); Z. analyt. Chem., 93, 64 (1933).
8. Heilmeyer L., Handb. der allg. Hämatologie von H. Hirschfeld, A. Hittmair, Berlin, 1933.
9. Kuhn R., Birkofer L., Quackenbusch F. W., Ber., 72, 407 (1939).
10. Grossefeld, Z. Unters. Lebensmittel, 53, 469 (1927).

Глава XVII

ЖИРЫ

Жиры представляют собой смеси сложных эфиров глицерина и жирных кислот как среднего, так и большого молекулярного веса. В жирах всегда присутствует небольшое количество свободных кислот и меняющееся, но, как правило, всегда незначительное количество неомыляемых составных частей (неомыляемые). Жиры, жидкие при обычной температуре, принято называть жирными маслами. Общая реакция, свойственная всем жирам,—омыление, т. е. расщепление на глицерин и жирные кислоты при нагревании со щелочами.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Обнаружить жиры как таковые не представляет больших затруднений, но разрешить вопрос, к какому виду принадлежит исследуемый жир, не так просто. Жиры жирны на ощупь, оставляют на бумаге «жирное пятно», в воде нерастворимы и всплывают наверх.

Проба омыления. В пробирку вливают несколько миллилитров 0,5 н. спиртового раствора едкого кали и несколько капель масла или растопленного жира. Большинство жиров (как и минеральные масла) при этом не растворяется: растворимы в спирте только касторовое и кротоновое масла. Добавив несколько кипяtilьных камней, смесь в течение некоторого времени нагревают до кипения, причем большая часть спирта испаряется. По охлаждении к остатку прибавляют воду; в случае чистого жира образуется совершенно прозрачный раствор.

При подкислении этого водного раствора выделяются в виде комков жирные кислоты.

Открытие глицерина. Небольшое количество испытуемого жира нагревают в пробирке из тугоплавкого стекла с двойным примерно количеством бисульфата калия; появляется резкий характерный запах акролеина. Пары, образующиеся при нагревании 1 г жира, смешанного с 10 г песка, просасывают через раствор Шиффа, взятый в объеме 3 мл (220 мл насыщенного водного раствора сернистого ангидрида, 3 мл концентрированной серной кислоты и 30 мл 0,1-процентного раствора фуксина), и нагревают быстро краснеющий раствор в течение 5 мин. на водяной бане; через 5 мин. после охлаждения появляется индигово-синяя окраска.

Описание метода открытия отвержденных жиров см. [1].

ОБЩИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Оценка жиров производится на основании их температуры плавления, температуры застывания, показателя преломления и химических свойств, выражаемых в виде условных «чисел», а также при помощи некоторых методов разделения. Часть этих методов уже рассматривалась в других главах книги.

Величина показателя преломления зависит, между прочим, от содержания различных глицеридов. Показатели преломления жирных кислот вообще ниже, чем показатели преломления их глицеридов; по величине показателя преломления за кислотами следуют полные глицериды, а затем диглицериды;

наибольшие величины имеют показатели преломления моноглицеридов. У свежих жиров существует некоторый параллелизм между показателем преломления и иодным числом—высоким показателям преломления соответствуют и высокие иодные числа. При старении жиров эта зависимость нарушается [2].

Об определении содержания отдельных жиров в смесях, основанном на измерении показателя преломления и температуры плавления, см. [3].

Величины показателей преломления отдельных жиров и масел приведены в табл. IX в конце книги. Определение кислотного числа см. на стр. 216, числа омыления—на стр. 216; описание комбинированного определения числа омыления и числа Рейхерта—Мейсля см. [4]; определение эфирного числа см. на стр. 289, иодного числа—на стр. 19, роданового числа—на стр. 20, твердых и жидких жирных кислот—на стр. 217, летучих, растворимых и нерастворимых в воде кислот (числа Рейхерта—Мейсля и Поленске)—на стр. 223, 224 (и выше), нерастворимых в воде насыщенных жирных кислот—на стр. 222, насыщенных и ненасыщенных жирных кислот—на стр. 219, 220, различных ненасыщенных кислот—на стр. 219, высоконенасыщенных кислот на стр. 222, масляной кислоты в присутствии каприловой—на стр. 226, каприловой кислоты—на стр. 227; разделение некоторых насыщенных жирных кислот см. на стр. 226; описание микро- и полумикрометодов определения различных показателей, характеризующих жиры, см. [5]; кроме того, описание микрометодов, применяемых в области жиров, см. [6].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ЖИРАХ НЕОМЫЛЯЕМЫХ

В каждом жире наряду со свободными жирными кислотами и эфирами глицерина и жирных кислот присутствует небольшое количество веществ, не гидролизующихся при действии щелочей и обозначаемых как «неомыляемые». Эта составная часть жиров имеет особенное значение, так как во многих случаях содержит такие важные вещества, как стерины, витамины и т. д. Очень часто в состав неомыляемых входят именно те вещества, присутствие которых позволяет характеризовать данный вид жира, например сезамин в кунжутном масле, сквален в рыбьем жире.

Определение неомыляемых сводится к омылению жира и извлечению неомыляемой части петролейным или диэтиловым эфиром. Полученные после омыления спиртовые растворы разбавляются водой перед экстракцией петролейным эфиром так, чтобы концентрация спирта составляла 50%. В большинстве случаев извлечение петролейным эфиром, имеющим низкую температуру кипения, обходится без образования эмульсии. Затруднения возникают только в тех случаях, когда исследуемый жир содержит много холестерина, как, например, рыбий жир.

Диэтиловый эфир как растворитель обладает одним важным недостатком, а именно: способен растворять мыла, причем в таких количествах, которыми пренебречь нельзя.

Ход определения. 5 г жира кипятят с обратным холодильником на маленьком пламени с 50 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого кали до полного омыления; обычно достаточно кипячения в течение часа. Затем добавляют 50 мл воды и нагревают до тех пор, пока не получится прозрачный раствор. После охлаждения переносят раствор в делительную воронку и извлекают один раз 50 мл и два раза по 25 мл петролейного эфира (т. кип. 30—50°). Образующуюся иногда эмульсию разбивают, добавив небольшое количество спирта. Растворы в петролейном эфире, собранные вместе, промывают сначала 50-процентным спиртом, к которому прибавлено несколько капель раствора едкого кали, а затем, чтобы удалить следы перешедшего в петролейный эфир мыла, 50-процентным спиртом до тех пор, пока спирт не перестанет окрашивать фенолфталеин в красный цвет. Эфирный раствор пропускают через воронку, в трубку которой положен комочек обезжиренной ваты и немного

безводного сульфата натрия, выпаривают, остаток высушивают при 100° до полного исчезновения запаха петролейного эфира и по охлаждении взвешивают. Извлечение неомыляемых диэтиловым эфиром описано Фарионом [7].

Разделение неомыляемых на отдельные компоненты достигается лучше всего методами хроматографии; эти вещества адсорбируются селективно, например окисью алюминия (приготовленной по Брокману) [8]. Если в неомыляемых присутствует большое количество стеринов, то их удается предварительно выделить из раствора в петролейном эфире кристаллизацией, после чего фильтрат хроматографируют.

Особые реакции. Для некоторых жиров существуют более или менее характерные цветные реакции, которые помогают открыть присутствие этих жиров в других маслах. Об открытии растительных жиров в животных жирах (ацетатная проба открытия фитостерина) см. на стр. 434. По вопросу о фальсификации пищевых жиров: открытие трикрезилфосфата см. на стр. 102, об открытии древесного (тунгового) масла см. [9].

хлопковое масло

а) 5 г хлопкового масла нагревают в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 15 мин. с 5 мл амилового спирта и 5 мл 1-процентного раствора серы в сероуглероде; появляется красная окраска. Точно так же проводится реакция и при открытии подмеси хлопкового масла в других маслах. Если красная окраска не появляется в течение 15 мин., то вторично добавляют 5 мл раствора серы в сероуглероде и снова нагревают в течение 15 мин. на водяной бане. Непоявление окраски и в этом случае позволяет с уверенностью говорить об отсутствии хлопкового масла. Обнаружено, что положительную реакцию дают иногда и животные жиры, а именно, в тех случаях, когда животное откармливалось хлопковыми жмыхами.

б) 5 г жидких кислот хлопкового масла растворяют в 10 мл спирта, добавляют 1 мл 5-процентного раствора нитрата серебра и нагревают до $70-80^{\circ}$. Появляется темная окраска, вызываемая присутствующими в масле альдегидами.

оливковое масло

Элаидиновая реакция. 2 г оливкового масла смешивают с 10 мл азотной кислоты ($d=1,145$), добавляют к смеси маленькими порциями при перемешивании 1,0 г нитрита натрия и оставляют стоять в холодном месте; через 4—10 час. масло застывает в кристаллическую массу.

Реакция основана на изомеризации жидкого глицерида олеиновой кислоты в твердый глицерид элаидиновой кислоты и наблюдается для всех масел, богатых содержанием олеиновой кислоты, таких, как миндальное, персиковое и т. д. При помощи этой реакции можно обнаружить подмесь к перечисленным маслам высыхающих масел, так как последним не свойственна изомеризация в твердую форму.

Реакция с дымящей азотной кислотой. 2 мл оливкового масла энергично перемешивают с 1 мл дымящей азотной кислоты и 1 мл воды—образуется зеленовато-белая смесь. Подобным образом ведет себя и миндальное масло; персиковое масло, масло земляных орехов, хлопковое, маковое и кунжутное дают красную или коричневую окраску.

кунжутное масло

а) Каплю кунжутного масла встряхивают в течение минуты с 3 каплями 2-процентного спиртового раствора фурфурола и 3 мл дымящей соляной кислоты. Смесь окрашивается в красный цвет. Хотя эта реакция характерна для кунжутного масла, однако обнаружено несколько видов оливковых масел,

также дающих при этой реакции красную окраску. Реакция настолько чувствительна, что и некоторые другие масла могут вызвать появление слабой красной окраски, если были выжаты на том же прессе, где получалось кунжутное масло. Из окрашенных масел перед испытанием удаляют синтетические красители, извлекая их разбавленной соляной кислотой.

б) Однородную смесь из 5 мл кунжутного масла, 10 мл петролейного эфира и 2,5 мл раствора хлорида олова (II) погружают в пробирке в воду, имеющую температуру 40°, и нагревают до тех пор, пока не отделится слой раствора хлорида олова (II). Тогда пробирку переносят в воду, нагретую до 80°, и погружают лишь слой хлорида олова (II). В течение 3 мин. появляется отчетливая красная окраска.

СУРЕПНОЕ МАСЛО

Один объем сурепного масла растворяют в двух объемах диэтилового эфира, энергично встряхивают с 20—30 каплями насыщенного спиртового раствора нитрата серебра и оставляют реакционную смесь стоять в течение 12 час. в темном месте. В присутствии сурепного масла вся смесь или ее нижний слой принимает темную (до черной) окраску. Очищенные, не содержащие серы сурепные масла не дают реакции. Реакция не является специфичной, так как ее дает и хлопковое масло [10].

ЖИРЫ МОРСКИХ ЖИВОТНЫХ (ВОРВАНИ)

1 мл тщательно обезвоженной, не слишком долго хранившейся ворвани растворяют в мерном цилиндре в смеси из 6 мл хлороформа и 1 мл охлажденной во льду уксусной кислоты (твердый жир растворяют в 5 мл хлороформа и 1,5 мл уксусной кислоты), добавляют 40 капель свежеприготовленного 10-процентного раствора брома в хлороформе, быстро перемешивают и ставят цилиндр на белую подставку. В присутствии обычной ворвани, а также облагороженных (лишенных запаха, полимеризованных) и не нацело гидрированных видов ворвани появляется розовая окраска, вскоре изменяющаяся в зеленую, устойчивую в течение часа. Реакция считается в высшей мере специфичной [11].

Замечания к этому методу см. [12].

Приведено описание ряда цветных реакций спиртовых растворов жиров рыбьей печени или касторового масла со спиртовыми растворами альдегидов в присутствии серной кислоты [13].

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЖИРЫ

Основные сведения о синтетических жирах см. [14].

Аналитические данные для синтетических глицеридов см. [15].

Для открытия и исследования синтетических глицеридов предложено использовать измерение остаточного кислотного числа [16]. См. также раздел Синтетические жирные кислоты (стр. 237).

ОТКРЫТИЕ ПРОГОРКЛОСТИ ЖИРА

Жиры при хранении подвергаются изменениям, в результате которых они приобретают неприятный вкус, или, как говорят, прогоркают. Хотя явление прогоркания связано с повышением кислотного числа, однако прямой зависимости между этими свойствами нет; существуют масла, которые имеют высокое кислотное число, не связанное с прогорканием. Исследования прогоркания показали, что здесь могут происходить два процесса. Один из них основан на самоокислении ненасыщенных кислот с образованием перекисей

и последующим расщеплением углеродного скелета с выделением альдегидов. Одним из продуктов подобного разложения является эпигидриновый альдегид [17]. Другой путь прогоркания— β -окисление ненасыщенных кислот в β -кетокислоты, дающие после декарбоксилирования метилкетоны. Поэтому приходится отличать кетонное прогоркание от альдегидно-перекисного. Существуют реакции, позволяющие обнаружить и тот и другой вид прогоркания.

Альдегидное прогоркание. Открытие этого прогоркания основано на реакции эпигидринового альдегида с флороглюцином и соляной кислотой, приводящей к появлению красной окраски.

В пробирку помещают несколько граммов или миллилитров прогорклого жира и приливают около 5 мл дымящей соляной кислоты. Пробирку свободно затыкают комком ваты, пропитанным 5-процентным спиртовым раствором флороглюцина. При нагревании смеси на горелке комочек ваты окрашивается в интенсивный красный цвет.

Кетонное прогоркание. Кетонное прогоркание может быть обнаружено реакцией с салициловым альдегидом [18], свойственной метилалкилкетонам (см. стр. 201).

Упрощенный способ сводится к следующему [19].

В колбу емкостью 100 мл помещают 25 г жира и 25 мл насыщенного раствора поваренной соли, вносят несколько кусочков пемзы и соединяют колбу через брызгоуловитель с нисходящим холодильником длиной 30 см. Смесь нагревают на асбестовой сетке до кипения и улавливают первые 4 мл, собирая в чистые пробирки по 1 мл. К содержимому каждой пробирки прибавляют по 0,2 мл салицилового альдегида и по 3 мл дымящей соляной кислоты и после перемешивания нагревают до начала кипения. По охлаждении осторожно взбалтывают с 0,5 мл хлороформа. В случае кетонного прогоркания нижний хлороформный слой окрашивается в красный цвет, в других случаях остается бесцветным. Реакция весьма чувствительна, но при очень малом содержании кетонов наступает только через 3 мин. Прибор перед определением следует продуть паром.

Жиры и жирные кислоты, содержащие 16 и более атомов углерода, почти совсем не склонны к кетонному прогорканию.

Описание открытия и определения в жирах перекисей см. [20].

ЛИТЕРАТУРА

1. Bömer A., Hagemann B., Fette und Seifen, 50, 1 (1943).
2. Utz F., Z. angew. Chem., 23, 264, 267 (1920).
3. Löwe F., Chemiker-Ztg., 45, 25, 52 (1921).
4. Täufel K., Jacob I., Fette und Seifen, 52, 10 (1943).
5. Kauffmann H. P., Fette und Seifen, 51, 309 (1944).
6. Gorbach G., Fette und Seifen, 47, 499 (1940); 49, 553, 625 (1942); 51, 6, 53, 93, 94, 129, 171 (1944).
7. Fahrion W., Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze, 27, 147 (1920).
8. Brockmann H., Z. angew. Chem., A59, 199 (1947).
9. Thymian E. W., Pharmazie, 4, 140 (1949).
10. Schneider, Dingl. Polytechn. J., 161, 465 (1861).
11. Tortelli M., Jaffé, Chemiker-Ztg., 39, 14 (1915).
12. Wait R., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 78, 467 (1937).
13. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 72, 209 (1931).
14. Flössner O., Synthetische Fette, Beiträge zur Ernährungs-Physiologie, Leipzig, 1948.
15. Schulte R. E., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 86, 97 (1947).
16. Sander mann W. et al., Pharmazie, 3, 211 (1948).
17. Powick J., J. Soc. Chem. Ind., 43, 302 (1924).
18. Täufel K., Thaler H., Chemiker-Ztg., 56, 265 (1932).
19. Schmalfuss H. et al., Margar.-Ind., 25, 1, 215, 242 (1932); Z. analyt. Chem., 95, 290 (1933).
20. Fiedler H. T., Seifen, Öls, Fette, Wachsen, 75, 89, 109 (1949); Erdmann H., Seelich F., Z. analyt. Chem., 128, 303 (1948).

Глава XVIII

ВОСКА

Воска представляют собой сложные эфиры высокомолекулярных кислот и высокомолекулярных одноатомных спиртов. Помимо сложных эфиров воска содержат некоторое количество свободных кислот; кроме того, в них могут быть обнаружены незначительные количества углеводов.

Анализ восков складывается из определения кислотного числа (стр. 216) и эфирного числа или числа омыления (стр. 217).

Кислотное число воска является, в противоположность жирам, весьма важным показателем и обуславливается природой воска, в то время как у жиров величина кислотного числа зависит лишь от условий получения и хранения. Поэтому для восков введен особый показатель, равный отношению количества свободных кислот к количеству этерифицированных кислот и называемый числом отношения. Его вычисляют на основании найденных кислотного и эфирного чисел.

$$\text{Число отношения} = \frac{\text{Кислотное число}}{\text{Эфирное число}}.$$

Число омыления равно сумме кислотного и эфирного чисел. Из физических свойств восков для их характеристики используются температура плавления и плотность. Свойства некоторых распространенных восков приведены в табл. 29.

Температура плавления. Испытуемый воск расплавляют, засасывают в открытый с обоих концов капилляр слоем 1 см и дают застыть в течение ночи в холодильном шкафу. Наполненный капилляр прикрепляют к термометру. В качестве бани для нагревания пользуются стаканом вместимостью

Таблица 29

Свойства некоторых распространенных восков

Наименование воска	d_{15}^{15}	Т. пл., °C	Температура застывания, °C	Кислотное число
Карнаубский	0,990—0,999	80—86	78—81	0,3—10,0
Канделиловый	0,950—0,990	67—71	64—68	—
Пчелиный	0,962—0,973	61—70	60—63	—
Спермацет	0,895—0,920	42—52,5	41—48	—
Ланолин	0,940—0,970	31—43	30—40	—
Горный сырой	около 1,00	78—90	—	—
» очищенный	—	73—70	—	—
Хлопковый	0,976	76,5—80,5	—	21—29
Геддовый	0,953—0,967	58,5—69	58—59	5,3—12,2
Китайский	0,970	81—83	80,5—81	0,2—1,5

Таблица 29 (продолжение)

Наименование воска	Число омыления	Эфирное число	Число отношения	Иодное число
Карнаубский	79—88	—	7,6—12,0	8—13,6
Канделиловый	46,8—64,9	—	—	12,4—21
Пчелиный	88—103	65,9—86,33	3,6—3,8	7—14
Спермацет	118—135	—	—	3—8
Ланолин	77—130	—	—	15—29
Горный сырой	60—105	—	1,4—2,4	10—19
» очищенный	62—102	—	—	9,8—12
Хлопковый	57—76	—	—	20—27
Геддовый	82—110	89,4—95,6	7,4—18,8	4,8—11,4
Китайский	78—93	—	—	1,4—2,2

500 мл, наполненным 400 мл воды. Воду нагревают медленно на маленьком пламени и обозначают как температуру застывания тот температурный интервал, в пределах которого воск размягчается и превращается в прозрачную жидкость. Этот интервал обычно достигает нескольких градусов, например у белого пчелиного воска он равен 62—66,5°.

Плотность. Определение плотности восков производится не совсем обычным способом. В случае пчелиного воска поступают следующим образом.

Воск расплавляют при возможно низкой температуре. Расплавленный воск приливают по каплям при помощи стеклянной палочки в стаканчик, где налит 90-процентный спирт, капая над самой поверхностью спирта так, чтобы каждая капля застывала отдельно. Спирт предварительно нагревают до 55°. Застывшие капельки имеют правильную сферическую форму; их вынимают и оставляют на 24 часа на воздухе. Затем готовят смесь из 2 частей этилового спирта (90-процентного) и 7 частей воды и оставляют ее стоять до тех пор, пока не прекратится выделение пузырьков и в ней не установится температура 20°. В эту смесь вносят шарики воска и разбавляют ее водой или спиртом, имеющим температуру 20°, до тех пор, пока шарики воска не повиснут в жидкости. Тогда сливают водноспиртовой раствор и определяют его плотность обычными способами. Найденная величина соответствует плотности воска.

ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Определение кислотного числа. При исследовании восков в обычный метод определения кислотного числа приходится вносить некоторые изменения. Так как воска трудно растворимы даже в горячем спирте, то, чтобы повысить их растворимость, к абсолютному спирту добавляют равный объем ксилола. 4,0 г воска растворяют в смеси из 20 мл абсолютного спирта и 20 мл ксилола и нагревают до кипения с обратным холодильником, целесообразнее всего на асбестовой сетке над маленьким пламенем. Горячий раствор тотчас же титруют, добавив 2 мл спиртового раствора фенолфталеина (1 : 99), 0,5 н. спиртовым раствором едкого кали. Расчет приведен на стр. 217.

Определение эфирного числа. К нейтральному раствору, полученному при определении кислотного числа, приливают 20 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого кали и нагревают до кипения с обратным холодильником на асбестовой

сетке в течение 2 час. при частом сильном перемешивании. Затем добавляют еще 60 мл абсолютного спирта, нагревают еще в течение 5 мин. и титруют тотчас же горячий раствор 0,5 н. раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски. Раствор кипятят еще раз в течение 5 мин. и снова титруют до окончательного исчезновения красной окраски. Одновременно ставят контрольный опыт со спиртовым раствором едкого кали в тех же условиях и из разницы титрований обоих опытов вычисляют величину эфирного числа, а затем по величине кислотного и эфирного чисел находят и число отношения. На основании полученных показателей можно обнаружить фальсификацию восков. Прибавление стеариновой кислоты или смол повышает кислотное число, прибавление жиров, таких, как кокосовое масло или свиное сало, повышает эфирное число; добавление воска, но другого сорта, также может быть обнаружено при помощи этих же показателей.

Глава XIX

ЭФИРНЫЕ МАСЛА

Под эфирными маслами понимаются те включения, находящиеся в целом растении или в его отдельных частях, которые могут быть отделены перегонкой с водяным паром. Количество эфирного масла, выделяемого из растений, в большой мере зависит от условий перегонки. С химической точки зрения эфирные масла представляют собой смесь разнообразных соединений, принадлежащих к различным классам органических соединений. В основном эфирные масла содержат углеводороды (терпены), алифатические и циклические спирты, органические кислоты, сложные эфиры, альдегиды и кетоны. Отдельные представители этих классов могут иметь как насыщенный, так и ненасыщенный характер.

Так как качество эфирного масла обычно обуславливается содержанием отдельных ценных составных частей, то, естественно, часто возникает вопрос об их аналитическом определении. При анализе эфирных масел в соответствующих случаях применяются многие из методов, уже описанных в предыдущих главах этой книги, где некоторые из них изложены в том виде, в каком они могут быть применены к эфирным маслам. Сюда относятся открытие и определение спиртов и фенолов (реакциями ацилирования), сложных эфиров (омылением), альдегидов и кетонов в виде бисульфитных соединений, оксимов, фенилгидразонов и семикарбазонов, органических кислот титрованием и некоторых углеводородов. Об идентификации и определении карбонильных соединений в виде 2,4-динитрофенилгидразонов см. на стр. 175.

Помимо перечисленных химических методов для оценки эфирных масел с большим успехом используется определение некоторых физических свойств: оптического вращения, температуры кипения, температуры застывания, растворимости, которые сравниваются со свойствами безупречно чистого образца. Свойства некоторых эфирных масел приведены в табл. 30.

Многочисленные методы предложены и для определения содержания эфирных масел в растениях и лекарственных препаратах. Эфирное масло отгоняют с паром в строго установленных условиях, дестиллят насыщают хлоридом натрия, эфирное масло извлекают пентаном и взвешивают остаток после полного, однако осторожного удаления пентана. За последние годы предложены различные приборы, в которых можно непосредственно измерять объем отогнанного нерастворимого в воде масла. Пользуясь средней величиной плотности, свойственной исследуемому маслу, объемные проценты можно пересчитать на весовые. Определение содержания эфирного масла в лекарственных препаратах производится следующим образом: 10 г измельченного в порошок исследуемого препарата (неизмельченные препараты превращают предварительно в грубый порошок) помещают в круглодонную колбу емкостью 1 л, заливают 300 мл воды и, добавив несколько таряющих бус, очищенных соляной кислотой и хорошо промытых водой, подвергают перегонке. Колбу соединяют с дважды изогнутой под прямым углом трубкой длиной около 30 см и вертикально поставленным коротким холодильником, трубка которого имеет длину 55 см, а муфта—длину 22 см. Колбу нагревают через асбестовую сетку на сильном пламени газовой горелки. В качестве приемника служит колба

Свойства некоторых эфирных масел

Таблица 30

Название эфирного масла	Плотность	Температура застывания, °C	Т. кип., °C	Точка воспламенения, °C	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	Примечание
Ангеликовое	0,848—0,913	—	—	45	1,476—1,488	От + 16 до + 41	—
Анисовое	0,979—0,989	15—19	—	94	1,552—1,559	От + 6 до — 2	—
Аирное	0,954—0,965	—	—	85	1,5028—1,5098	От + 90 до + 31	—
Тминное	0,903—0,913	—	—	59	1,497—1,500	От + 70 до + 81	50% (объемн.) карвона
Гвоздичное	1,039—1,065	—	—	117	1,529—1,537	До — 1,6	80—96% (объемн.) евгенола
Хеноподиевое	0,958—0,985	—	—	—	1,474—1,484	От — 4 до 9	Около 60% аскаридола
Коричное	1,018—1,035	—	—	88	1,581—1,591	До — 1	66—76% (объемн.) коричне- го альдегида
Лимонное	0,852—0,856	—	—	48	1,474—1,478	От + 55 до + 65	—
Цитронелловое	0,880—0,896	—	—	48	1,464—1,475	От — 3,5 до — 1,7	Не меньше 80% гераниола
Эвкалиптовое	0,905—0,925	—	50% между 170 и 185	49	1,457—1,469	+ 0,1 до + 15	—
Фенхелевое	0,960—0,970	Не ниже + 5	—	63	1,528—1,539	От + 11 до + 24	—
Можжевеловое	0,856—0,876	—	—	41	1,472—1,484	От — 1 до — 15	—
Лавандовое	0,877—0,890	—	—	74	1,458—1,464	От — 3 до — 11	Не меньше 33,4% эфиров (линалилацетата)
Мятное	0,895—0,915	—	—	80	1,460—1,464	От — 20 до — 34	Не меньше 50% ментола
Розовое	0,848—0,862 при 30°	—	—	—	1,452—1,466 при 25°	От — 1 до — 4	—
Розмариновое	0,895—0,915	—	—	43	1,466—1,473	От — 5 до + 12	—
Санталовое	0,968—0,980	—	—	142	1,504—1,569	От — 16 до — 21	Больше 90% санталола
Горчичное эфирное	1,015—1,030	—	148—154	—	1,5268—1,5290	—	97% аллилгорчичного масла
Скипидар	0,835—0,865	—	155—162	31	1,471—1,474	От + 15 до — 40	—
Тимиановое	0,895 (наим.)	—	—	55	1,491—1,508	—	Не меньше 20% тимола + карвакрола
Валериановое	0,955—0,999	—	—	75	1,486—1,487	От — 8 до — 14	Кислотное число 5—50, эфирное число 50—130

или делительная воронка емкостью 300 мл, которая имеет метки, отвечающие объемам 150 и 200 мл. Когда объем дестиллята достигнет 150 мл, горелку временно оставляют и, как только прекратится кипение, не разъединяя прибора, перемешивают осторожным вращательным движением содержимое колбы так, чтобы приставшие к стенкам частицы вещества оказались погруженными в жидкость. Затем снова кипятят до тех пор,

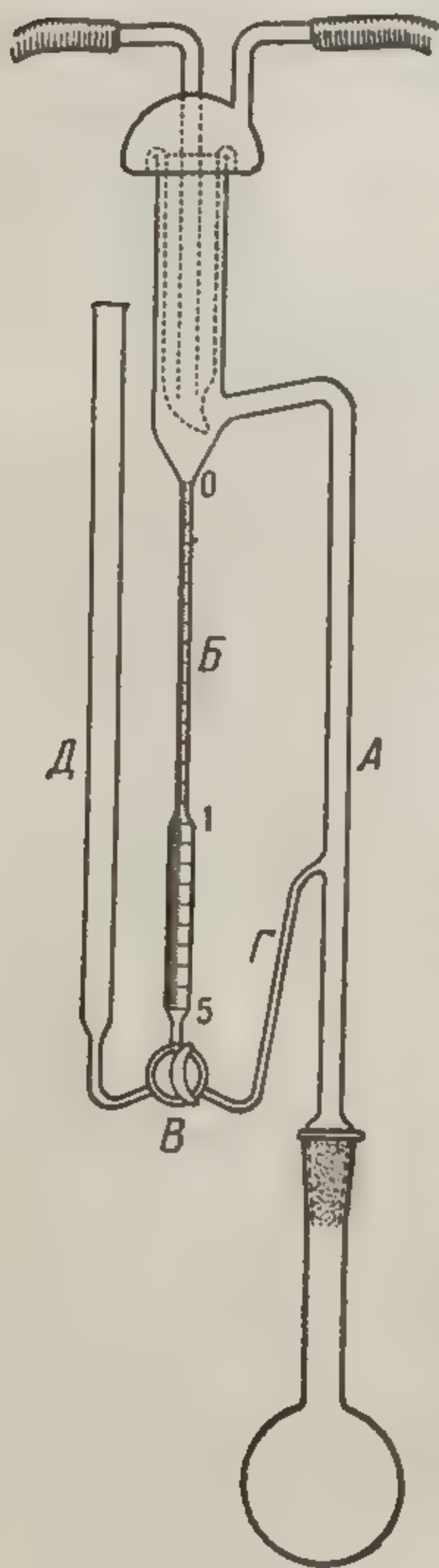


Рис. 22.

Исмерительная трубка *Б* имеет объем 5 мл, ее верхняя суженная часть, имеющая объем 1 мл, градуирована на 0,01 мл.

5—10 г лекарственного препарата смешивают в перегонной колбе с 50 мл воды, колбу присоединяют к измерительной трубке и нагревают на парафиновой бане, имеющей температуру 130—150°, при хорошем охлаждении в холодильнике. Эфирное масло вместе с парами воды попадает в измерительную трубку, где более легкое масло отделяется от воды и собирается на ее поверхности. Если кран *В* поставлен в такое положение, при котором измерительная трубка соединена с перегонной колбой, то вода будет стекать обратно в колбу и снова служить для отгонки эфирного масла. Перегонку продолжают в течение часа. По окончании перегонки вертикальную трубку *Д* наполняют нагретым до 30—40° раствором хлорида натрия и, осторожно

пока не отгонится еще 50 мл дестиллята. Если в холодильнике заметно помутнение от выделившегося эфирного масла, то выключают охлаждение холодильника, но только до тех пор, пока не исчезнет муть. Конеч холодильника не должен погружаться в дестиллят. Дестиллят объемом около 200 мл обрабатывают в делительной воронке 60 г хлорида натрия и извлекают три раза пентаном, каждый раз по 20 мл. Экстрактам, собранным вместе, дают отстаиваться в течение нескольких минут и переносят их затем в широкогорлую колбу емкостью 100 мл, стараясь, чтобы в колбочку не попали капельки насыщенного раствора хлорида натрия. Пентан осторожно отгоняют, нагревая колбочку на водяной бане, и удаляют его последние остатки, продувая через колбу очень осторожно ток сухого воздуха; колбочку ставят на полчаса в эксикатор, взвешивают и снова ставят в эксикатор. Колбочку держат в эксикаторе до получения постоянного веса, т. е. до тех пор, пока разница между двумя взвешиваниями, произведенными через четверть часа, будет составлять самое большее 0,002 г. Из других методов, основанных на измерении объема отогнанного масла, здесь будет описан метод Унгера, однако с некоторыми изменениями [1].

Прибор для перегонки (рис. 22) представляет собой круглодонную колбочку, соединенную посредством шлифа с той частью прибора, где улавливается отогнанное масло. Эта часть состоит из отводной трубки *А*, припаянной к измерительной трубке *Б*, и расширенной в верхней части настолько, чтобы в нее можно было вставить стеклянный грибовидный холодильник. К нижнему концу измерительной трубки припаян трехходовый кран *В*, который в одном положении соединяет измерительную трубку с отводной трубкой через узкую стеклянную трубку *Г*, а в то время как при другом положении устанавливает сообщение между *Б* и открытой вертикальной трубкой *Д*.

поворачивая кран, переводят эфирное масло в узкую часть измерительной трубки. После уравнивания температуры отсчитывают объем масла и пересчитывают его, пользуясь величиной плотности масла, на граммы.

Следует отметить некоторые особые моменты в этом определении. Часто особенно при быстрой перегонке, в узкой части трубки наблюдается образование крупных капель, мешающих стоку жидкости. Поэтому рекомендуется трубку холодильника заканчивать острием и перед перегонкой наполнять измерительную трубку дистиллированной водой, но, самое главное, необходимо вести перегонку достаточно медленно. По окончании определения прибор тщательно моют хромовой смесью.

Этот прибор, как и все основанные на том же принципе, имеет один существенный недостаток, а именно: он пригоден только при исследовании препаратов, которые содержат масло с плотностями меньше, чем у воды; лишь в таких случаях и удастся добиться хорошего отделения масла от воды.

Для определения содержания эфирных масел более тяжелых, чем вода, предложены соответственно измененные приборы.

Кроме того, чтобы иметь возможность пользоваться одним прибором во всех случаях, рекомендовалось добавлять к испытуемому препарату какой-либо растворитель с плотностью меньшей, чем у воды, и хорошо растворяющий эфирные масла. Вначале рекомендовалось применять пинен, но позднее было обнаружено, что пинен не перегоняется полностью в приемник, так что приходилось вносить поправки. Значительно выгоднее применение бромбензола, одним из достоинств которого является большая плотность, чем у воды. Это обстоятельство позволяет применять бромбензол и при анализе лекарственных препаратов, содержащих эфирные масла тяжелее воды. В данном случае нужен прибор другой конструкции. Описание такого прибора см. [2].

Критический обзор работ по определению содержания эфирных масел и приборов, применяемых для этой цели, см. [1].

Разделение отдельных составных частей эфирного масла, имеющегося в достаточном количестве, производится путем дробной перегонки при уменьшенном давлении. Так как большая часть веществ, входящих в состав эфирного масла, представляет собой ненасыщенные соединения, то для исследования их было предложено использовать иодное число, подобно тому как это принято в химии жиров [3, 4].

Однако побочные реакции—замещение галоидом и другие—значительно легче протекают у соединений, входящих в состав эфирных масел, чем у жиров, и полученные иодные числа не являются точными. Кроме того, колебания в составе, зависящие от происхождения и способа получения, значительно больше у эфирного масла, чем в случае жиров, а это обстоятельство лишает ценности даже и те данные, которые могли бы быть получены точными методами иодометрии, бромометрии и роданометрии. Все сказанное относится и к рекомендованному для исследования эфирных масел [5] так называемому хлораминному числу [6].

Хлораминное число. В колбе с пришлифованной пробкой взвешивают 2 капли (не больше) эфирного масла и растворяют их в уксусной кислоте, взятой в объеме, равном объему прибавляемого затем 0,2 н. раствора хлорамина. Объем раствора хлорамина равен 10 мл для соединений с хлораминным числом 20—100, 30 мл—с хлораминным числом 100—150 и 50 мл—с хлораминным числом выше 150. Указанное количество раствора хлорамина приливают к прозрачному раствору эфирного масла и оставляют смесь стоять в течение часа при комнатной температуре в защищенном от света месте; по истечении этого времени вливают 5 мл 10-процентного раствора иодида калия и титруют избыток хлорамина 0,1 н. раствором тиосульфата. Количество 0,2 н. раствора хлорамина, израсходованное на 0,05 г эфирного

масла, умножают на 20 и находят так называемое хлораминовое число. Хлораминовое число равно количеству миллилитров 0,01 н. раствора хлорамина, расходуемых на навеску 0,05 г.

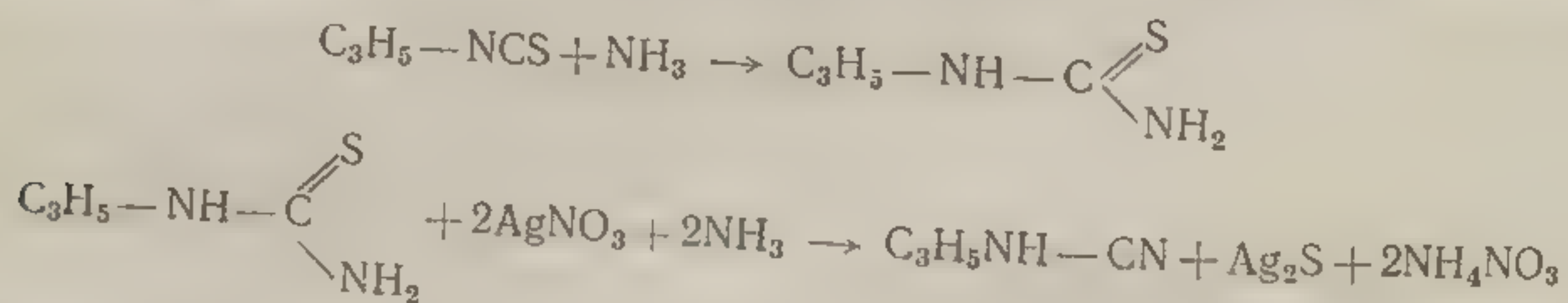
КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Эфирные масла обычно можно распознавать по их более или менее сильному характерному запаху. Они не омыляются, летучи с водяным паром и дают на бумаге пятно, исчезающее в большинстве случаев довольно быстро. Для более точной характеристики эфирных масел предложено много способов, но все они имеют ограниченное значение. Так, например, описан ряд цветных реакций [7]. Коренманом [8] показана возможность открытия скипидара в спиртовых растворах в водных суспензиях при помощи цветных реакций. Подробное исследование одной из цветных реакций с ванилином—серной кислотой (реакция Розенталера) [9] показало, что эта реакция может иметь некоторое значение в отдельных случаях, например в случае длительно хранившихся масел, но только при условии сравнения с безупречными образцами. Для характеристики эфирных масел использованы цветные реакции с альдегидами и аминами в виде капельных проб [10]. Описана также схема исследования эфирных масел, основанная на определении плотности, температур кристаллизации и кипения, растворимости в спирте и кислотного и эфирного чисел [11].

Для характеристики эфирных масел предложено [12] использовать изменение величины оптического вращения, наблюдаемое в различных растворителях.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ, СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

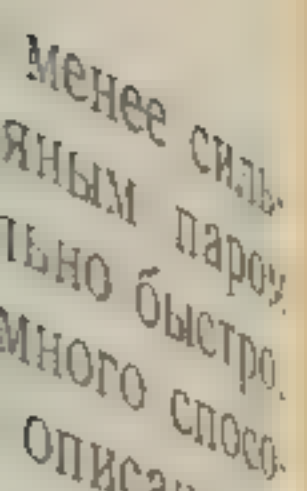
Определение аллилгорчичного масла в масле горчичного семени. Сера, входящая в состав аллилгорчичного масла, не осаждается серебром; действием аммиака ее превращают в тиозинамин, аллилтиомочевину; это соединение отщепляет нацело всю серу, образуя в присутствии нитрата серебра сульфид серебра. Сера осаждают 0,1 н. раствором нитрата серебра и определяют избыток серебра, титруя раствором роданида аммония; по количеству израсходованного серебра вычисляют количество серы. Все определение основано на следующих реакциях:



Согласно приведенным уравнениям, две молекулы нитрата серебра соответствуют одной молекуле аллилгорчичного масла, а 1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра—0,004958 г аллилгорчичного масла. Около 1,0 г горчичного масла растворяют в спирте в мерной колбе емкостью 50 мл и доливают раствор до 50 мл; 5 мл полученного раствора обрабатывают в мерной колбе емкостью 100 мл 10 мл раствора аммиака и 50,0 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра и, вставив в горло колбы маленькую вороночку, нагревают в течение часа на водяной бане. По охлаждении разбавляют водой до 100 мл, фильтруют и к 50 мл фильтрата приливают 6 мл азотной кислоты [$d=1,45$] и 5 мл раствора железо-аммонийных квасцов и титруют 0,1 н. раствором роданида аммония до появления окраски.

Такое аргентометрическое определение, однако, дает несколько повышенные результаты. Ему следует предпочесть иодометрическое определение, дающее более точные результаты.

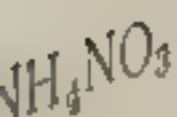
исло. Хлор-
хлорамина,



описан ряд
ветных реак-
ном—серной
может иметь
ительно хра-
ыми образ-
ные реакции
также схема
ности, темпе-
кислотного

ды

Сера, входя-
ействием ам-
единение от-
бра сульфид
еляют избы-
израсходи-
вано на сле-



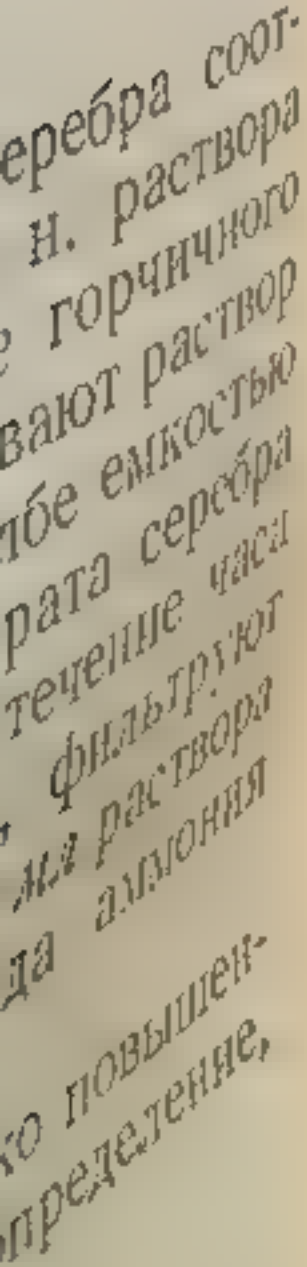
серебра соот-
н. раствора
горчиного
ванют раство
е емкости
рата серебра
течение час
фильтру
мы раство
да аммония
ко повышен
пределение,

серебра соот-
н. раствора
горчиного
ванют раство
е емкости
рата серебра
течение час
фильтру
мы раство
да аммония
ко повышен
пределение,

серебра соот-
н. раствора
горчиного
ванют раство
е емкости
рата серебра
течение час
фильтру
мы раство
да аммония
ко повышен
пределение,

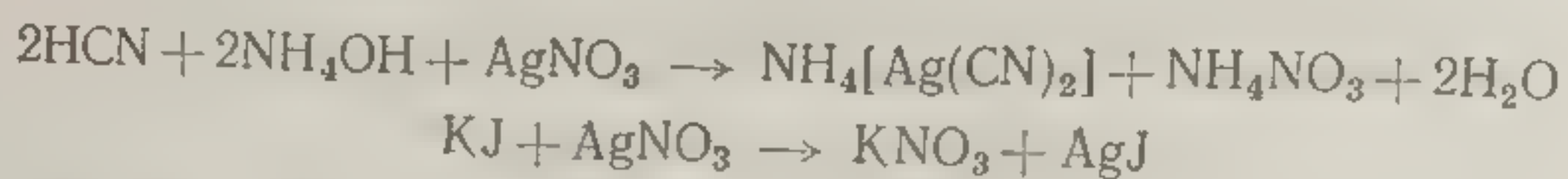
серебра соот-
н. раствора
горчиного
ванют раство
е емкости
рата серебра
течение час
фильтру
мы раство
да аммония
ко повышен
пределение,

серебра соот-
н. раствора
горчиного
ванют раство
е емкости
рата серебра
течение час
фильтру
мы раство
да аммония
ко повышен
пределение,



Бензальдегид-циангидрин может быть непосредственно оттитрован 0,1 н. раствором нитрата серебра в присутствии иодида калия и аммиака в качестве индикаторов.

Реакция между нитратом серебра и иодидом калия наступает только тогда, когда весь цианид будет превращен в дицианоаргентат аммония; поэтому конец титрования легко удастся заметить по появлению желтоватой опалесценции, вызываемой образованием иодида серебра. Реакции протекают по следующим уравнениям:



Весовой метод. 1,0 г масла, точно взвешенный, растворяют в 20 мл спирта и обрабатывают 10,0 мл спиртового раствора аммиака, не содержащего хлора. После непродолжительного стояния осаждают цианид раствором нитрата серебра и тотчас же подкисляют азотной кислотой. Этим предупреждают образование мелкокристаллического осадка трицианоаргентата аммония. Когда раствор над осадком станет прозрачным, фильтруют через стеклянный тигель; осадок промывают водой, высушивают и взвешивают. По количеству цианида серебра вычисляют содержание синильной кислоты в эфирном масле.

Объемный метод. Около 0,5 г испытуемого масла взвешивают в мерной колбе емкостью 100 мл, прибавляют 25 мл спирта и разбавляют водой до метки. 25 мл полученного раствора обрабатывают 100 мл воды, 2 мл 10-процентного раствора иодида калия и 1 мл раствора аммиака и титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра до появления желтоватой опалесценции. 1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра соответствует 0,0054 г синильной кислоты или 0,0266 г бензальдегид-циангидрина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bauer K. H., Pohloudek R., Pharmaz. Industrie, 9, 181 (1943).
2. Panzer H., Apotheker-Ztg., 54, 1000 (1939); Dissertation, Jena, 1939.
3. Winkler L. W., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 68, 433 (1927).
4. Kaufmann H. P., Arch. Pharmaz., 267, 1, 249 (1929).
5. Dankworth P. W., Hotzel J., Arch. Pharmaz., 275, 468 (1937).
6. Tillmans J., Z. Unters. Lebensmittel, 54, 33 (1927).
7. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 68, 577, 583 (1927); Rosenthaler L., Bohrisch P., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 48, 527 (1907).
8. Коренман И. М., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 72, 241 (1931).
9. Zimmermann, Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 73, 113 (1932).
10. Wasicky R., Frehden O., Microchim. Acta, 1, Heft 1.
11. Winkler L. W., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 72, 705 (1931); 73, 52, 98, 181 (1932).
12. Naves Y. R., Fette und Seifen, 49, 183 (1942).
13. Gildemeister, Hoffmann, Die aether. Öle, B. I, 1932, S. 767.
14. Kleber, Rechenberg W., J. prakt. Chem., 101, 171 (1921).

Глава XX

СМОЛЫ

Смолы представляют собой сложные смеси природного происхождения, состав которых входят свободные кислоты как смоляные, так и резиноловые, спирты, также называемые смоляными или резиноловыми, эфиры этих спиртов как со смоляными, так и другими кислотами и наконец нейтральные вещества, известные под общим названием резенов.

Анализ смол ограничивается определением содержания свободных кислот, выражаемого в виде кислотного числа, и содержания сложных эфиров в виде эфирного числа или числа омыления. Определение неомыляемых, т. е. суммы спиртов и нейтральных веществ, в большинстве случаев не производится.

Измерения физических свойств, таких как точка плавления, плотность, оптическое вращение, не могут дать достаточно убедительных данных, так как состав смол в большой мере зависит от места происхождения, условий получения и переработки.

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

Наряду с обычным анализом, производимым для оценки качества известных видов смол, иногда возникает задача открытия в смолах примесей других видов смол. С этой целью могут быть использованы некоторые цветные реакции.

а) Общей реакцией, позволяющей открыть присутствие смол или канифоли в других продуктах, считается цветная реакция Шторх-Моравского. Около 0,05 г канифоли растворяют в 1 мл уксусного ангидрида и к этому раствору приливают каплю серной кислоты (1,75—1,80); появляется синефиолетовая окраска, однако не очень устойчивая. Другие смолы также дают окраски, причем оттенок их зависит от относительного содержания испытуемого вещества, а также от температуры опыта; поэтому достоверно отличить друг от друга различные смолы при помощи этой реакции не удастся.

б) 1 г растертой в порошок смолы встряхивают в течение нескольких минут с 10 мл петролейного эфира. Фильтрат энергично перемешивают с водным раствором сульфата меди (1 : 1000). После разделения слоев слой петролейного эфира просматривают на белом фоне. Вещества, входящие в состав хвойных смол, за исключением канадского бальзама, растворимые в петролейном эфире, дают окрашенное в синий цвет производное меди, растворяющееся в петролейном эфире. Эта реакция позволяет обнаружить фальсификацию других смол канифолью.

Об открытии канифоли (терпингидрат и скипидар) в лекарственных смесях и технических продуктах см. [1].

в) Идентифицировать отдельные смолы удастся при помощи капиллярного анализа. 1 г смолы растворяют в 10 мл спирта и наливают этот раствор в цилиндрический сосуд высотой 5 см и диаметром 3 см. Полоску фильтровальной бумаги длиной 25 см и шириной 2 см погружают в испытуемый раствор так, чтобы свободный конец ее касался дна сосуда. Оставляют полоску на 24 часа, отмечая температуру опыта и влажность окружающего воздуха,

что необходимо для получения сравнимых результатов. В зависимости от рода смолы на бумажке образуются определенные слои, которые рассматривают после высушивания как в проходящем, так и в отраженном свете. Известные характерные зоны могут быть обнаружены при рассматривании полосок бумаги в свете кварцевой лампы.

Наиболее точной формой адсорбционного анализа, конечно, является хроматография [2].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Кислотное число. При анализе растворимых в спирте смол последние в количестве 2,0 г растворяют в 50 мл абсолютного спирта и титруют 0,5 н. спиртовым раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина; темноокрашенные растворы предварительно разбавляют 3—5-кратным объемом спирта и титруют в присутствии тимолфталеина.

В случае смол, не растворяющихся полностью в спирте, навеску смолы 1,5—2,0 г кипятят со 100 мл смеси из равных количеств спирта и бензола с обратным холодильником до полного растворения. По охлаждении, не отфильтровывая нерастворимых частиц, титруют 0,5 н. спиртовым раствором едкого кали.

Число омыления [3]. 2 г смолы растворяют в 100 мл спирта или, если смола при нагревании полностью в спирте не растворяется, в смеси равных объемов спирта и бензола, затем добавляют 25 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого кали и снова нагревают с обратным холодильником в течение 45 мин. до кипения. Избыток щелочи в еще горячем растворе оттитровывают 0,5 н. раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина или тимолфталеина. При анализе очень темных смол поступают следующим образом: 2,0 г смолы омыляют как обычно, при помощи 50 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого кали. К этому раствору приливают через холодильник 35 мл водного раствора хлорида бария (30 г в 1 л), обмывая холодильник 300 мл прокипяченной воды. Хорошо перемешивают и нагревают снова в течение часа с обратным холодильником на водяной бане. Бариевые соли смоляных кислот при нагревании плотно оседают на дне колбы. Реакционную смесь охлаждают, доливают прокипяченной водой до объема 500 мл и фильтруют через сухой складчатый фильтр. В 100 мл фильтрата титруют избыток щелочи 0,5 н. раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина. Безусловно необходим контрольный опыт.

Эфирное число [4]. Эфирное число смол непосредственно в отличие от восточных никогда не измеряется, а лишь вычисляется как разница между числом омыления и кислотным числом и обозначается как разностное число. Для оценки смол предлагалось также определять иодное, ацетильное, карбонильное и метоксильное числа, однако они почти не имеют значения в анализе смол.

При исследовании смол на содержание *d*- и *l*-пимаровых кислот и проабетиновой кислоты рекомендуется пользоваться определением величины оптического вращения и диеновым числом [5].

Об определении смол в присутствии жирных кислот см. [6]. Об объемном методе определения смоляных кислот в присутствии жирных кислот см. [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Буркат С., Советская фармация, 5, 31 (1934).
2. Brochmann H., Z. Angew. Chem., A59, 199 (1947).
3. Marcusson, Winterfeld, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze, 1909, S. 104.
4. Stock E., Farben-Ztg., 31, No 34, 35, 37—39 (1926).
5. Sandermann W., Seifensieder-Ztg., 64, 402, 421 (1937).
6. Sandermann W., Walter B., Höhn R., Fette und Seifen, 51, 173 (1944).
7. Stempel B., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 80, 617 (1939).

Глава XXI

ГЛИКОЗИДЫ

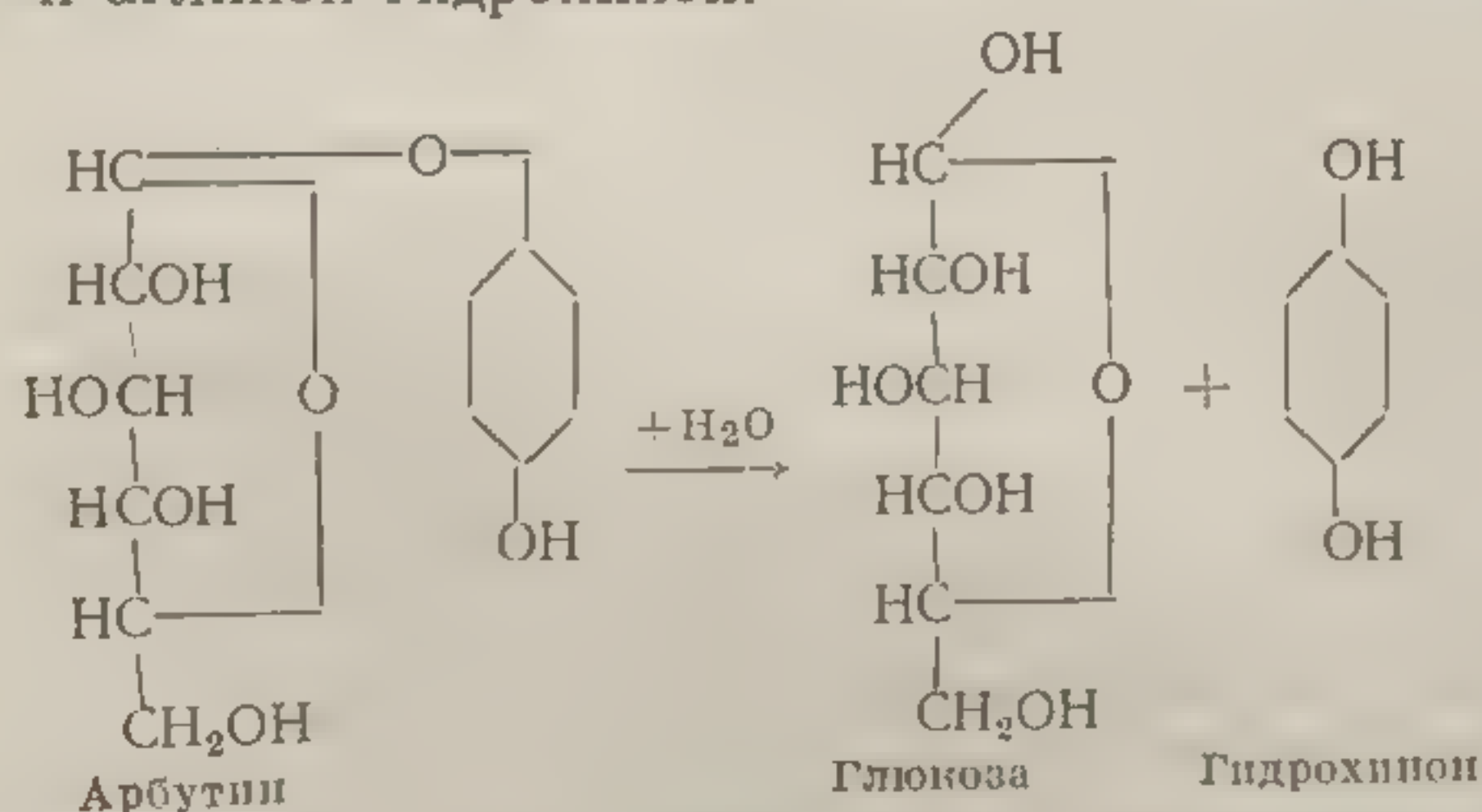
Гликозидами называется группа веществ природного происхождения, распадающихся при нагревании с кислотами или под действием определенных ферментов (гликозидаз) на одну или несколько молекул сахара и молекулу какого-либо другого соединения, не принадлежащего к сахарам и называемого агликоном или генином.

По химическому строению гликозиды представляют собой эфиры типа ацеталей соответственного агликона и сахара. Из сахаров в гликозидах присутствует чаще всего глюкоза; могут присутствовать также *d*- и *l*-арабиноза, *d*-ксилоза, *d*-рибоза, рамноза, галактоза и фруктоза как в виде моносахаров, так и в виде ди- и трисахаридов.

Агликоны или генины всегда являются гидроксилсодержащими соединениями; они могут принадлежать к разнообразным органическим соединениям, например к фенолам, оксинитрилам и т. д.

Чаще всего встречаются циклические и полициклические агликоны (ароматические и гидроароматические соединения). Гетероциклические агликоны содержат в качестве гетероатома преимущественно кислород.

Как пример строения гликозида ниже приведена структурная формула арбутина, встречающегося в листьях толокнянки, и дана схема его расщепления на глюкозу и агликон гидрохинон.



Все гликозиды представляют собой твердые кристаллические или аморфные вещества. Хотя большая часть из них бесцветна, но следует помнить, что некоторые важнейшие красители растительного происхождения (многие цветочные красители), антоцианы и флавогликозиды, т. е. окрашенные вещества, принадлежат к группе гликозидов. Большая часть гликозидов растворима в воде, хотя не всегда легко. Во всех случаях наилучшим растворителем служит спирт, так как в других обычных органических растворителях гликозиды мало растворимы. Все гликозиды—оптически активные вещества.

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

Гидролиз кислотами. Гликозиды как таковые не восстанавливают ни раствора Фелинга, ни аммиачного раствора окиси серебра. Исключение составляют только те гликозиды, агликоны которых содержат редуцирующие

группы. После гидролиза гликозида, что для целей открытия достигается непродолжительным кипячением водного раствора с разбавленным раствором серной кислоты, появляется свободный сахар, который можно обнаружить по редуцирующей способности хотя бы в отношении раствора Фелинга. Этим путем обычно удается открыть присутствие гликозидов.

Ферментативное расщепление. Для открытия гликозидов предложен способ, имеющий почти общее применение. Этот способ позволяет не только установить присутствие гликозида, но и доказать идентичность его с каким-либо известным гликозидом [1]. Большую часть природных гликозидов составляют β -производные глюкозы, которые расщепляются под влиянием специфически действующего на β -гликозидную связь фермента эмульсина. Все подобные гликозиды имеют в водных растворах левое вращение, в то время как глюкоза, образующаяся в результате расщепления, обладает редуцирующими свойствами и вращает вправо. На основании этих двух положений удалось каждый гликозид характеризовать свойственным ему энзимолитическим индексом восстановления. Под этим индексом подразумевается содержание глюкозы, выраженное в миллиграммах в 100 мл испытуемого раствора, образующейся при расщеплении гликозида в количестве, требуемом для изменения вращения вправо на 1° в трубке длиной 20 см.

Из этого краткого описания следует, что энзимолитический индекс восстановления может быть выражен следующей формулой:

$$q = \frac{10^5 \cdot G}{2AM + 105G},$$

где G —молекулярный вес глюкозы,

A —удельное вращение исследуемого гликозида,

M —молекулярный вес исследуемого гликозида.

Как видно из формулы, q может быть вычислено для каждого гликозида на основании его молекулярного веса и удельного вращения. Эта величина может быть установлена и на основании измерения изменения вращения и увеличения редуцирующей способности за счет глюкозы. В тех случаях, когда освобождающийся при расщеплении агликон также обладает редуцирующими свойствами, q удастся определить только опытным путем. Изложенный способ пригоден и для определения гликозидов в присутствии сахаров. В таких случаях сначала после инверсии под действием инвертазы определяют содержание сахара, а затем после расщепления эмульсином—содержание гликозида.

Ход определения. Пробу, исследуемую на присутствие гликозида (например, приготовленный с особыми предосторожностями растительный экстракт), разбавляют водой до объема 250 мл. Этот раствор делят на две части, из которых одна A (50 мл) служит раствором сравнения и другая B (200 мл) обрабатывается эмульсином. Оба раствора сохраняют в хорошо закупоренных склянках в термостате при $25-30^\circ$. Через два дня от каждой пробы берут по 20 мл, добавляют к ним для просветления 4 мл раствора основного ацетата свинца, фильтруют и измеряют величину вращения в трубке длиной 20 см. Одновременно в обеих пробах определяют содержание редуцирующих сахаров. Затем к раствору B снова добавляют эмульсин, ставят в термостат и ожидают повторным определением вращения и редуцирующей способности в полноте расщепления гликозида. На основании увеличения редуцирующей способности и по изменению величины вращения вычисляют энзиматический индекс восстановления. Показано, что при открытии гликозидов вместо эмульсина можно пользоваться рамнодиастазой [2].

Цветные реакции. В литературе, особенно в старой, описан ряд цветных реакций, пригодных для открытия гликозидов, но из которых большая часть совершенно не специфична. Приводимые ниже цветные реакции обусловлены

присутствием сахарного компонента гликозида, поэтому пригодны только при испытании материала, не содержащего свободных сахаров.

а) Пробу растворяют в воде вместе с кусочком очищенной бычьей желчи и приливают на дно равный объем серной кислоты. В присутствии гликозидов на поверхности раздела слоев появляется красное кольцо. При перемешивании вся жидкость окрашивается в красный цвет.

б) Водный или спиртовый раствор пробы обрабатывают несколькими каплями 20-процентного спиртового раствора α -нафтола и приливают на дно смесь концентрированной серной кислоты. Появление синего, фиолетового и фиолетово-красного кольца указывает на присутствие гликозида. Подобная окраска наблюдается и в случае применения β -нафтола или резорцина.

Гликозиды, имеющие в качестве агликона фенол или соединения с фенольным гидроксилем, дают окраску с хлоридом железа (III). Поэтому цветная реакция с хлоридом железа (III) может быть использована при открытии фенолгликозидов.

Водный раствор испытуемой пробы обрабатывают раствором хлорида железа (III). Смесь окрашивается ■ присутствии арбутина в синий, флоридзина—в темнофиолетовый, эскулина—в синий, переходящий затем в зеленый, гесперидина—в светлофиолетовый, кверцитрина—в темнозеленый цвет. На основании этих окрасок можно сделать заключение о характере фенола, входящего ■ состав гликозида: арбутин, дающий синюю окраску, принадлежит к ряду гидрохинона, кверцитрин, дающий зеленую окраску,—к ряду пирокатехина. С некоторыми гликозидами реакция протекает более отчетливо, если применять спиртовые растворы хлорида железа (III); франгулин с этим реактивом окрашивается ■ коричневатокрасный цвет, барбалоин и наталоин—в коричневатозеленый.

Специальные реакции. а) Гликозиды, агликаны которых содержат карбонильную группу (например, глюкованилин или пицеин), могут быть идентифицированы в виде фенилгидразонов, семикарбазонов или оксимов.

б) При осторожном ацетилировании уксусным ангидридом многие глюкозиды дают характерные ацетильные производные.

в) Действие ацетилирующей смеси может быть использовано, с другой стороны [3], и для открытия глюкозы как сахарного компонента гликозида. Открытие ее основано на превращении полученной при ацетилировании пентаацетилглюкозы в пентаацетилглюкозил-*п*-толуидин при действии *п*-толуидина. Это соединение очень плохо растворимо в спирте, имеет левое вращение и обладает резкой температурой плавления.

При действии на гликозид ацетилирующей смеси (см. ниже) наряду с ацетилированным агликоном образуется смесь, содержащая около 90% α -пентаацетилглюкозы наряду с β -производным. Отделение ацетилированного агликона представляет трудную задачу и удается только тогда, когда пентаацетилглюкоза превращена в производное *п*-толуидина. Реакция была испытана на примерах различных гликозидов.

Ход определения. 1,0 г измельченного в порошок гликозида суспендируют в 5 мл уксусного ангидрида и затем прибавляют 2—3 капли смеси, приготовленной при 0° из одного объема серной кислоты и двух объемов уксусного ангидрида (ацетилирующая смесь); ацетилирование сопровождается повышением температуры. После охлаждения добавляют еще 5 мл ацетилирующей смеси и оставляют стоять в течение 48 час. ■ закрытом сосуде при 40°. Раствор, сильно окрашенный в желтый цвет, переливают в делительную воронку, где находятся 150 мл холодной воды, и извлекают 50 мл эфира; эфирную часть промывают карбонатом натрия, фильтруют и выпаривают. Остаток раствора промывают карбонатом натрия, фильтруют и выпаривают. Остаток растворяют в 10 мл спирта и добавляют к этому раствору 1 мл уксусной кислоты и 1,0 г *п*-толуидина. После многодневного стояния оседают кристаллы пентаацетилглюкозил-*п*-толуидина, их отсасывают, перекристаллизовывают

из спирта и идентифицируют по температуре плавления. Пентаацетилманноза и тетраацетилрамноза дают с *p*-толуидином соединения, значительно лучше растворимые в спирте и потому легко отделимые от производного пентаацетил-глюкозы. Помимо указанных выше известны специальные реакции, свойственные отдельным гликозидам.

Эскулин. Несколько кристалликов эскулина растворяют на часовом стекле в 2 каплях раствора аммиака, приливают на край стекла каплю азотной кислоты и дают ей стечь к центру. В месте соприкосновения растворов появляется кроваво-красная зона.

Амигдалин. При кипячении с баритовой водой образуется аммиак.

Арбутин. Восстанавливает аммиачный раствор окиси серебра и не восстанавливает раствора Фелинга.

Кониферин. Окрашивает флороглюцин в растворе соляной кислоты в яркий красный цвет, растворяется в серной кислоте с фиолетовой окраской, вскоре изменяющейся в красную.

Digitalinum veget. растворяется в концентрированной серной кислоте с желтой окраской, изменяющейся при действии бромида калия, азотной кислоты или хлорида железа в фиолетовую (с переходами до красной). С ванилином и соляной кислотой (уд. вес 1,19) дает зеленую окраску.

Дигитоксин. Несколько кристалликов дигитоксина растворяют в 3 мл уксусной кислоты, добавляют каплю раствора хлорида железа (III), разбавленного в отношении 1 : 1000, и подслаивают слегка окрашенную в желтый цвет жидкость равным объемом серной кислоты. Появляется зона грязноватого коричнево-зеленого цвета, разделяющаяся на два слоя, из которых нижний окрашен в коричневатый-красный цвет, а верхний—в синевато-зеленый, через некоторое время изменяющийся в индигово-синий. Дигитоксин окрашивается ванилином в соляной кислоте (уд. вес 1,19) сначала в зеленый, затем в синий цвет.

Синигрин распадается при гидролизе под действием мирозиназы на *d*-глюкозу, бисульфат калия и аллилгорчичное масло. Последнее дает с аммиаком тиозинамин, выделяющий из раствора нитрата серебра черный осадок сульфида серебра (см. стр. 372). При кипячении с кислотами синигрин претерпевает глубокое разложение.

Салицин. Концентрированная серная кислота окрашивает салицин в интенсивный красный цвет.

g-Строфантин. Если к раствору 0,01 г *g*-строфантина в 1 мл воды прилить на дно концентрированной серной кислоты, то слой ее окрашивается в розовый (с переходами до красного) цвет, а водный слой мутнеет и приобретает грязнозеленый цвет.

k-Строфантин. Раствор нескольких кристалликов *k*-строфантина в концентрированной соляной кислоте окрашивается после прибавления ре-зорцина в красный цвет медленно на холоду, быстрее при нагревании на водяной бане. С ванилином и соляной кислотой появляется сначала зеленая окраска, переходящая затем при стоянии в синюю. Дальнейшие специальные реакции и открытие гликозидов в растительном материале см. [4].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Определение количества гликозидов имеет значение при исследовании растительного материала и главным образом лекарственного сырья.

Весовое определение. Определение гликозидов по весу удается лишь в редких случаях, так как гликозид необходимо предварительно выделять из исследуемого материала в достаточно чистом виде.

На первый взгляд наиболее простым способом могло бы быть определение количества сахарного компонента после соответствующего расщепления гликозида, однако такой способ непосредственного общего применения не имеет

и лишь в отдельных случаях пригоден для количественного определения гликозидов. Может оказаться полезным разработанный недавно [5] метод раздельного определения важнейших сахаров, включая и сахара, присутствующие в гликозидах. При разработке этого метода приняты во внимание могущие встретиться в практике затруднения и возможные источники ошибок.

Определение по количеству агликона. Иногда содержание гликозида целесообразнее определять по количеству агликона, образующегося после расщепления. Так, количество синигрина в горчичном семени может быть определено аргентометрическим или иодометрическим методом на основании количества полученного после отщепления и отогнанного аллилгорчичного масла. Гликозиды, содержащие синильную кислоту, могут быть определены по количеству последней после расщепления — отгонки.

Определение содержания арбутина в толкнянке. Арбутин экстрагируют водой, гидролизуют кислотами и выделившийся гидрохинон определяют оксидиметрически при помощи бихромата калия [6].

Оптические методы. Во многих случаях количество гликозидов может быть определено на основании изменения вращения после ферментативного расщепления. Для определения эскулина использована флуоресценция, свойственная этому гликозиду [7]. Такой способ, безусловно, пригоден и для других флуоресцирующих гликозидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bourquelot E., J. pharmac. chim., (6) 23, 369 (1906); (7) 2, 241 (1910) ref. Zbl., I, 1622, 1906; Arch. Pharmaz. 245, 164, 172 (1907).
2. Bridel M., Charaux C., Compt. rend., 181, 925 (1925); Pharm. Acta Helv., 1, 107 (1926); ref. Zbl., I, 2208 (1926); II, 1557 (1926).
3. Frérejacque M., Compt. rend., 206, 111 (1938); Z. analyt. Chem., 120, 41 (1941).
4. Klein G., Handbuch der Pflanzenanalyse, B. III/2, Wien, 1932, S. 807.
5. Kerstan G., Planta, 21, 657 (1934).
6. Lindberg K., Svensk bot. Tidskr., 38, 169 (1944); Zbl., I, 913 (1945).
7. Klein G., Linser H., Biochem. Z., 119, 51 (1930).

Глава XXII

САПОНИНЫ

Особую группу гликозидов составляют сапонины. При действии разбавленных кислот или ферментов сапонины расщепляются подобно остальным гликозидам и дают агликон, сапогенин и сахар. Сапонины, однако, выделяются в отдельную группу, потому что обладают особыми, только им присущими свойствами. Они способны давать коллоидные растворы со стойкой пеной и проявляют гемолитическое действие, т. е. разрушают красные кровяные тельца. Большая часть сапонинов представляет собой аморфные порошки различного цвета—от белого до коричневого; лишь небольшая часть из них могла быть выделена в кристаллическом виде. Многие из сапонинов хорошо растворяются в воде, некоторые же только в щелочных растворах. Большая часть хорошо растворима в разведенном горячем спирте, но обычно снова выпадает после охлаждения. В абсолютном спирте и в обычных органических растворителях—эфире, петролейном эфире, хлороформе, бензоле—сапонины не растворяются. Многие сапонины (по мнению Кобера, сапонины кислотного характера) осаждаются из нейтральных растворов нейтральным ацетатом свинца, другие же сапонины (нейтральные сапонины)—только основным ацетатом свинца. Первые трудно растворимы или совсем нерастворимы в воде, но растворяются в разбавленных растворах щелочей и выделяются из раствора после подкисления. Вторые легко растворяются в воде и в растворах кислот.

В качестве сахарного компонента в сапонинах присутствует чаще всего глюкоза, но, кроме того, встречаются галактоза, арабиноза, ксилоза, рамноза, а также глюкуроновая и галактуроновая кислоты.

Все сапогенины, строение которых установлено к настоящему времени, являются производными метилциклопентанового ядра или 1,2,7-триметилнафталина. Эти вещества нерастворимы в воде, легко растворяются в спирте, ацетоне и уксусной кислоте и по большей части также и в эфире и хлороформе; они значительно легче, чем сами сапонины, могут быть выделены в кристаллическом виде. Сапогенины не проявляют гемолитического действия.

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

Способность к пенообразованию. Сапонины в водных растворах обладают исключительно большой способностью к образованию пены. При сильном встряхивании 0,1 г сапонины в цилиндре с 100 мл воды образуется устойчивая, продолжительно сохраняющаяся пена. Это свойство облегчает распознавание сапонинов. Качество сапонинов оценивается по способности к пенообразованию, выражаемой числом пенообразования [1].

В градуированные цилиндры с притертыми пробками емкостью по 20 мл одинакового диаметра (например, 16 мм), наливают 1, 2, 3 ... до 9 мл 0,1 процентного раствора сапонины в 0,9-процентном растворе хлорида натрия и доливают водой до объема 10 мл. Цилиндры закрывают пробками и энергично взбалтывают в течение 15 сек., а затем оставляют в покое. Через 15 мин. измеряют высоту слоя пены и выбирают тот цилиндр, в котором высота пены составляет 1 см. Если высота пены в цилиндре, где налито минимальное количество

испытываемого раствора сапонины (1 мл), превышает 1 см, то готовят более разбавленные растворы, повторяя опыт до тех пор, пока высота пены не будет составлять 1 см. Предположим, что такая высота пены наблюдается в цилиндре, в который налито 8 мл 0,01-процентного раствора сапонины и 2 мл раствора хлорида натрия, т. е. разбавление составляет 1 : 12 500; число пенообразования такого сапонины равно 12 500.

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ

а) При растирании сапонины с концентрированной серной кислотой (предпочтительнее на часовом стекле или в маленькой фарфоровой чашечке) смесь окрашивается сначала в розовато-красный, пурпурный, красно-фиолетовый и наконец в серый цвет [2].

б) При растирании сапонины с реактивом Фреде (см. стр. 393) появляется сине-фиолетовая окраска, переходящая постепенно в зеленую и наконец в серую [2].

в) Пробу сапонины растирают с двумя каплями уксусного ангидрида и приливают несколько капель серной кислоты; в месте соприкосновения двух веществ тотчас же появляется более или менее сильно окрашенная зона [3].

ГЕМОЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ

Сапонины обладают гемолитическим действием, т. е. растворяют красные кровяные тельца. Качественное открытие сапонинов, основанное на их гемолитическом действии, производится следующим образом: дефибринированную кровь разбавляют физиологическим раствором хлорида натрия в отношении 1 : 50. Полученную 2-процентную взвесь крови наливают в количестве 5 мл в пробирку и добавляют 5 мл 1-процентного раствора сапонины (также в физиологическом растворе). Одновременно ставят для контроля вторую пробирку, в которую налито по 5 мл взвеси крови и физиологического раствора. В первой пробирке кровь быстро становится совершенно прозрачной (лаковой), так что через нее можно читать поставленный сзади печатный текст. Этот раствор сохраняется прозрачным в течение многих часов. Во второй пробирке раствор также становится прозрачным и теряет окраску, но на дне ее собирается осадок кровяных телец и при встряхивании образуется снова мутная взвесь, в то время как при встряхивании первой пробирки самое большее появляется легкое помутнение. В сильно разбавленных растворах сапонины (около 0,1%) наблюдаются те же явления, однако полный гемолиз наступает только через несколько часов.

Открытие малых количеств сапонинов в присутствии посторонних веществ в растительном материале, лекарственных препаратах и пищевых продуктах и в разбавленных растворах может производиться при помощи микрометода на пропитанной кровью желатине (см. ниже). Гемолитическое действие сапонины зависит от концентрации водородных ионов среды, причем эта зависимость проявляется не у всех сапонинов одинаково. В этом отношении сапонины можно отнести к двум типам [4]. К первому типу принадлежат те сапонины, которые проявляют наиболее слабое гемолитическое действие при $pH=8,7-9,6$; по мере изменения pH как в сторону увеличения, так и в сторону понижения концентрации водородных ионов гемолитическое действие возрастает, увеличиваясь в среднем в два раза. К этому типу принадлежат сапонины куколя, мыльного корня, коры чилийского дерева, конского каштана, а также дигитонин, цикламин, примулакислота и элатиорсапонин.

Второй тип сапонинов проявляет наиболее слабое гемолитическое действие при $pH=10,5$, но это действие увеличивается по мере изменения pH в кислую сторону; при $pH=5,6$ гемолитическое действие достигает 100-кратной и больше величины по сравнению с минимальной. К этому типу принадлежат сапонины сапидуса, сенегги, шпината и кормовой свеклы, а также гедерин и сапонин

фирмы «Кальбаум». Особое место занимает сапонин соланин, поведение которого обратно поведению сапонинов второго типа. Различное отношение к pH среды позволяет дифференцировать сапонины.

Гемолитическое действие служит целям определения содержания сапонинов, причем устанавливается минимальная концентрация вещества, при которой еще наблюдается гемолитическое действие. Эта концентрация носит название гемолитического индекса. Отношение числа пенообразования к гемолитическому индексу является постоянной величиной для данного сапонины и изменяется в больших пределах для различных сапонитов.

На гемолитическое действие оказывает влияние и род применяемой при испытании крови, поэтому всегда необходимо указывать, с какой кровью производился гемолиз.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕМОЛИТИЧЕСКОГО ИНДЕКСА

■ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ, СОДЕРЖАЩИХ САПОНИНЫ

Р е а к т и в ы. 0,9-процентный раствор хлорида натрия; кровь, разбавленная раствором хлорида натрия в отношении 1 : 50.

Х о д о п р е д е л е н и я. Около 3 г лекарственного препарата сначала грубо измельчают в мельнице и затем растирают настолько тонко, чтобы порошок его проходил без остатка через сито № 5. 0,5 г хорошо перемешанного порошка смешивают в конической колбе емкостью 100 мл с 50 мл 0,9-процентного раствора хлорида натрия и оставляют при комнатной температуре на 4 часа, трижды перемешивая за это время. Затем содержимое колбы сливают до последней капли через двойной слой марли, сложенной в виде воронки. 8 г вытяжки разбавляют раствором хлорида натрия до 20 мл, т. е. приготавливают 0,4-процентный по отношению к взятому лекарственному препарату раствор. В ряд пробирок диаметром 1 см и длиной 10—12 см вливают приготовленный раствор в возрастающих количествах и разбавляют раствором хлорида натрия до общего объема 1 мл, т. е.

0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 мл испытуемого раствора,
0,8, 0,6, 0,4, 0,2, 0 мл — раствора хлорида натрия.

В каждую из пробирок добавляют по 1 мл раствора крови, закрывают пробирки пробками и перемешивают их содержимое вращением, но не встряхиванием. Перемешивание повторяют через 15 мин. Пробирки оставляют до следующего дня. В зависимости от содержания сапонины во всех пробирках или только в последних раствор становится прозрачным настолько, что через него удается прочесть помещенный сзади печатный текст. Раствор должен остаться прозрачным и после перемешивания.

О выборе стандартного вещества при определении содержания сапонинов в лекарственных веществах см. [5].

ОСАЖДЕНИЕ САПОНИНОВ ХОЛЕСТЕРИНОМ

Сапонины дают с холестерином трудно растворимые соединения, которые расщепляются снова при кипячении в растворе ксилола. Эта реакция, при помощи которой становится возможным осаждать сапонины, считалась когда-то общей реакцией, присущей всем сапонинам, однако позднее было найдено [6], что существует ряд сапонинов, которые не осаждаются холестерином ни из спирта, ни из других растворителей. К таким сапонины принадлежат сапонины конского каштана, примулакислота и гедерин. Осаждаются холестерином сапонины коры чилийского дерева, дигитонин и обычные торговые образцы сапонинов. Осаждение холестерином используется для открытия перечисленных сапонинов в смесях с другими соединениями.

Полоску фильтровальной бумаги подвешивают в водный раствор сапонины и дают жидкости всасываться; сапонин проникает в верхнюю часть полоски,

и прис
обнару
II
Желат
часов
раство
ком (о
ние 30
раство
ванну
вляло
на 0,7
ного 6
X

2 см
покры
длино
линдр
ния м
фильт
1-про
ле исп
Если
будет
лестер
дится
с неск
щей с
извле
суши
грето
стекл
охла
стах,
обна

Преп
что
тщат

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.
- 6.
- 7.

и присутствие его может быть доказано по гемолитическому действию, которое обнаруживается, если полоску поместить на желатину, пропитанную кровью.

Приготовление желатины, пропитанной кровью. Желатине, взятой в количестве 6—10%, дают набухать в течение нескольких часов в 0,85-процентном растворе хлорида натрия, затем нагревают этот раствор при 40° до полного растворения. Раствор просветляют куриным белком (от свежего яйца или высушенным яичным альбумином) и кипятят в течение 30 мин. Раствор желатины фильтруют через вату и точно нейтрализуют раствором карбоната натрия. По охлаждении до 35° прибавляют дефибрированную кровь в таком количестве, чтобы содержание ее в желатине составляло 3%. Если требуется иметь желатину с постоянным рН, то ее готовят на 0,7-процентном растворе хлорида натрия, содержащем 0,033 моля фосфатного буфера. Рекомендуются пользоваться желатиной, имеющей рН = 7,4.

Ход определения. Полоски фильтровальной бумаги шириной 2 см подвешивают в стеклянный цилиндр высотой 10 см и диаметром 4 см, покрытый стеклянной пластинкой, в которой вырезана щель шириной 1—2 мм и длиной 20 мм. В эту щель вставляется полоска фильтровальной бумаги. В цилиндр вливают 5—10 капель исследуемой жидкости. Чтобы избежать влияния мешающих определению веществ (сахаров, кислот, глицерина и т. д.), на фильтровальной бумаге на расстоянии 3 см от нижнего края помещают каплю 1-процентного спиртового раствора холестерина для улавливания сапонины. После испарения спирта бумага остается пропитанной в этом месте холестерином. Если такую бумажку погрузить в раствор сапонины, то последний, поднимаясь, будет удерживаться холестерином, образуя осадок двойного соединения с холестерином. Полоску бумаги промывают водой и вырезают ту часть, где находится осадок двойного соединения. Ее высушивают, скручивают и нагревают с несколькими миллилитрами ксилола в маленькой колбе или пробирке, имеющей обратный холодильник. Холестерид сапонины расщепляется и холестерин извлекается ксилолом. Полоску бумаги хорошо промывают эфиром, после высушивания помещают на стеклянную пластинку (6 × 10 см) и обливают подогретой до 35° желатиной, пропитанной кровью. Препарат покрывают второй стеклянной пластинкой и кладут на холодную подставку для более быстрого охлаждения желатины. В течение нескольких минут, иногда часов, в тех местах, где присутствует сапонин, образуются гемолитические пятна, отчетливо обнаруживаемые в виде прозрачных мест на непрозрачном фоне.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Общего метода количественного определения сапонинов не существует. Препараты, содержащие сапонины, оцениваются по гемолитическому индексу, что считается вполне достаточным. Это испытание проводят в исключительно тщательно соблюдаемых условиях (см. [7]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kofler L., Z. Unters. Lebensmittel, 43, 278 (1922).
2. Rühle, Z. Unters. Lebensmittel, 16, 165 (1908).
3. Sagel, Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 55, 268 (1914).
4. Kofler L., Lázár Z., Arch. Pharmaz., 265, 610 (1927).
5. Fischer R., Langer E., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 86, 41 (1947).
6. Kofler L., Fischer R., Newesely H., Arch. Pharmaz., 267, 685 (1929).
7. Kofler L., Adam Ph. A., Arch. Pharmaz., 265, 624 (1927).

Глава XXIII

ДУБИЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА*

Согласно классификации Фрейденберга, все дубильные вещества могут быть разделены на две группы: 1) группа гидролизуемых дубильных веществ и 2) группа конденсированных дубильных веществ. Первая из этих групп распадается на две подгруппы: 1) подгруппа веществ типа сложных эфиров и 2) подгруппа веществ типа гликозидов. К подгруппе типа сложных эфиров принадлежат галлотаннины и депсиды, к подгруппе типа гликозидов—эллагеновые дубильные вещества. Из группы конденсированных дубильных веществ важнейшими являются производные катехина.

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

Открытие дубильных веществ производится при помощи желатиновой пробы. Все без исключения дубильные вещества осаждаются из водных растворов желатиной.

10,0 г чистой желатины оставляют набухать в 500 мл воды и затем при нагревании переводят в раствор. Добавив 100,0 г хлорида натрия, разбавляют раствор водой до 1 л. Такие растворы желатины можно консервировать несколькими каплями ртути или несколькими миллилитрами толуола. Однако разумнее пользоваться по возможности свежими растворами. Водный раствор дубильного вещества, налитый в пробирку, обрабатывают по каплям приготовленным раствором желатины. Появляется муть, которая в некоторых случаях может снова раствориться в избытке раствора желатины.

Чувствительность реакции различна и зависит от рода дубильного вещества. Дубильные вещества плодов весьма чувствительны к этой реакции, значительно меньше чувствительность этой пробы у дубильных веществ коры. Большую роль при этом испытании играет также величина pH.

РЕАКЦИИ, СВОЙСТВЕННЫЕ ОТДЕЛЬНЫМ ГРУППАМ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Реакция с солями железа. К раствору, содержащему около 0,4% дубильного вещества, приливают по каплям 1-процентный раствор железных квасцов. Галлотаннины дают сине-фиолетовую, катехиновые дубильные вещества—зеленую окраску. Исключение среди последних составляют дубильные вещества мимозы и малетто, дающие сине-фиолетовую окраску вместо зеленой. Растворы хлорида железа (III), имеющие кислую реакцию, не могут быть использованы для этой пробы, так как сильные кислоты вообще препятствуют реакции, а слабые кислоты изменяют окраску в сторону образования зеленого оттенка. В щелочных растворах появляется всегда синяя или сине-фиолетовая окраска.

Формальдегидная проба. Эта проба также позволяет различить галлотаннины и катехиновые дубильные вещества. Последние в отличие от первых осаждаются при кипячении с формальдегидом и соляной кислотой. К сожалению, эта реакция не позволяет разделить их количественно, так как в осадок увлекается некоторое количество и галлотаннинов.

* Здесь рассматриваются лишь дубильные вещества природного происхождения.

50 м.
в кониче
пламени,
10 мл 40
дубители
и к 10 мл
цов и, из
галлотан

Проб
дубильно
и 5 мл 10
дубильны
водных
Неко
дубильно
тивами, к
многочис

Для
условные
до размер
«дубильн
родственн
бить кож
на измер

Пред
деляют к
тяжку мн
шенно пр
лишь бы
чество фи
при 98,5-
нических
сухого ос
ренной п
ванного к
труя вы
фильтрат
и взвеш
частей. Р
не относя
тивных в
ных вещ
Подр
порошк
Опис
случаях

Хлор
слот, в к
кисильной

50 мл примерно 0,4-процентного раствора дубильного вещества кипятят в конической колбе с обратным холодильником в течение 30 мин. на голом пламени, добавив к раствору 5 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл 40-процентного раствора формальдегида. В присутствии катехиновых дубителей появляется осадок или муть. По охлаждении раствор фильтруют и к 10 мл фильтрата прибавляют 1 мл 1-процентного раствора железных квасцов и, избегая перемешивания, 5 г твердого ацетата натрия. В присутствии галлотанинов появляется сине-фиолетовая окраска.

Проба с ацетатом свинца. К 5 мл приблизительно 4-процентного раствора дубильного вещества прибавляют 10 мл 10-процентной уксусной кислоты и 5 мл 10-процентного раствора ацетата свинца. В этих условиях дают осадки дубильные вещества, являющиеся производными пирогаллола; в случае производных катехина раствор остается прозрачным.

Некоторые ориентировочные указания на принадлежность исследуемого дубильного вещества к той или иной группе удается получить с такими реактивами, как сульфид аммония и бромная вода. Кроме перечисленных описаны многочисленные реакции открытия отдельных дубильных веществ [1].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для количественного определения дубильных веществ разработаны общие условные методы определения, которые полностью стандартизированы вплоть до размеров применяемой химической посуды. При таких анализах в понятие «дубильное вещество» входит не просто одна какая-либо группа химически родственных соединений, но сумма всех веществ, обладающих свойством дубить кожу животных [1]. Количественное определение поэтому и основано на измерении этого свойства дубильных веществ.

Предварительно в препарате, содержащем дубильные вещества, определяют количество растворимых веществ, извлекаемых водой. Водную вытяжку многократно фильтруют до тех пор, пока она не окажется на вид совершенно прозрачной. Фильтрование можно производить через любые фильтры, лишь бы ими не поглощались дубильные вещества. Затем измеренное количество фильтрата выпаривают в чашке с плоским дном, остаток высушивают при 98,5—100° и взвешивают. После озоления взвешивают количество неорганических частей, перешедших в водный раствор. Вычитая последний вес из веса сухого остатка, находят количество экстрактивных веществ. Из второй измеренной порции фильтрата удаляют дубильные вещества при помощи хромированного кожного порошка, встряхивая вытяжку с кожным порошком или фильтруя вытяжку в особом приборе через кожный порошок. В обоих случаях фильтрат после удаления дубильных веществ выпаривают как указано выше и взвешивают, затем озолот и определяют вес неорганических составных частей. Разница между этими весами дает количество экстрактивных веществ, не относящихся к дубильным веществам; разность между количеством экстрактивных веществ при первом и втором определениях равна содержанию дубильных веществ.

Подробное описание метода определения дубильных веществ с кожным порошком см. [2].

Описание упрощенного, однако вполне удовлетворительного во многих случаях способа определения с кожным порошком см. [3].

ХЛОРОГЕНОВАЯ КИСЛОТА

Хлорогеновая кислота представляет собой депсид кофейной и хинной кислот, в котором карбоксильная группа первой кислоты этерифицирована гидроксильной группой второй кислоты.

Хлорогеновая кислота—бесцветный кристаллический порошок, т. пл. 208° , легко растворима в воде и спирте, нерастворима в эфире, хлороформе и сероуглероде, оптически активна и имеет $[\alpha]_D = -33,1^{\circ}$ [4].

Предполагается [5], что хлорогеновая кислота существует в двух модификациях, отличающихся по их оптической активности. Одна модификация имеет удельное вращение $-33,45^{\circ}$, другая $-47,90^{\circ}$.

Хлорогеновая кислота содержится в сыром кофе в количестве около 7% и в жареном кофе 3,5—4,5%.

Хлорогеновую кислоту можно титровать раствором едкого натра без всякого индикатора, так как ее щелочные соли окрашены в желтый цвет и появление желтой окраски указывает на конец титрования. Хлорогеновая кислота дает с ацетатом свинца аморфный желтый осадок, а с ацетатом меди серовато-зеленый. Она восстанавливает при кипячении раствор Фелинга, а также раствор нитрата серебра, при омылении дает кофейную и хинную кислоты.

Обнаружить хлорогеновую кислоту можно по желтой окраске, которую она дает в кислых растворах с нитратами щелочных металлов. Эта окраска изменяется после добавления избытка раствора едкого натра в карминово-красную. Перед обработкой едким натром добавляют мочевины, чтобы удалить присутствующие в растворе окислы азота [6].

По вопросу о количественном определении хлорогеновой кислоты существует обширная литература.

Хлорогеновая кислота дает осадок с ацетатом свинца; к сожалению, этот осадок не имеет постоянного состава и потому не может быть использован непосредственно для вычисления количества этой кислоты. Однако так как хлорогеновая кислота переходит в осадок полностью, то ее удастся определить в фильтрате после удаления свинца в виде сульфида.

Хлорогеновую кислоту титруют 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии индикатора бромтимолового синего или измеряют вращение ее раствора [7]. Данные, полученные по обоим методам, должны совпадать между собой.

Для фотоколориметрического определения хлорогеновой кислоты предложено [6] использовать описанную выше цветную реакцию с едким натром. Разработан метод иодометрического определения хлорогеновой кислоты в сыром и жареном кофе, а также в кофейных напитках [8]. Имеются критические обзоры как методов определения хлорогеновой кислоты, так и особенно методов ее выделения в чистом виде [5, 9].

ЛИТЕРАТУРА

1. G n a m m H., Die Gerbstoffe und Gerbmittel, 3 Aufl., Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1948.
2. B e r l - L u n g e, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, B. 5, 8 Aufl., 1934, S. 1473.
3. S c h m i d t E., Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, B. 2, 6 Aufl., 1923, S. 1575.
4. G o r t e r K., Ann., 358, 327 (1908); 359, 217 (1908); 379, 110 (1910).
5. P l ü c k e r W., Keilholz W., Z. Unters. Lebensmittel, 66, 200 (1933); Z. analyt. Chem., 96, 249 (1934).
6. H ö p f n e r W., Chemiker-Ztg., 56, 991 (1932); Z. analyt. Chem., 94, 300 (1933).
7. J u r a n y H., Z. analyt. Chem., 94, 225 (1933).
8. S l o t t a K. H., Neisser K., Ber., 71, 1616 (1938).
9. H ö p f n e r W., Z. Unters. Lebensmittel, 64, 173 (1932).

Глава XXIV

АЛКАЛОИДЫ

Алкалоиды представляют собой азотсодержащие вещества основного характера, встречающиеся в различных частях растений. Благодаря основным свойствам алкалоиды способны давать с кислотами соли, нередко отличающиеся хорошей кристаллизационной способностью и для некоторых алкалоидов настолько характерные, что могут быть использованы для аналитического обнаружения последних.

Большая часть алкалоидов является третичными основаниями, значительно меньшее число их, как, например, конин и эфедрин, принадлежит к вторичным основаниям и лишь немногие, например мецкалин,—к первичным основаниям. Среди алкалоидов встречаются и четвертичные основания, такие как берберин. Преобладающее число алкалоидов имеет в составе молекул гетероциклические системы пиридина, пиперидина, пиррола, пирролидина, хинолина и изохинолина и обладает довольно слабыми основными свойствами, приближаясь в этом отношении к аммиаку.

Как правило, алкалоиды представляют собой твердые кристаллические вещества и лишь в отдельных случаях—жидкости; к последним относятся конин и никотин. Окрашенные алкалоиды встречаются редко (например, берберин имеет желтую окраску). В воде алкалоиды растворимы мало, но хорошо растворяются во многих органических растворителях.

Открытие алкалоидов и их количественное определение зависят от рода испытуемого материала. При исследовании растений необходимо прежде всего выделить алкалоид в чистом виде; эта стадия исследования отпадает при открытии и количественном определении алкалоида в готовых препаратах или солях.

Открытие и определение алкалоидов в частях растений. При исследовании частей растений или лекарственных препаратов прежде всего необходимо позаботиться о выделении алкалоида в возможно чистом виде. Алкалоиды редко присутствуют в растениях в свободном состоянии, чаще всего они встречаются в виде солей с различными органическими кислотами, распространенными в растениях,—щавелевой, янтарной, яблочной, лимонной и др. Поэтому вначале необходимо выделить свободный алкалоид из его соли, что достигается путем настаивания измельченных частей растения с каким-либо веществом основного характера. В качестве оснований применяются едкий натр, гидрат окиси кальция, гидрат окиси бария, карбонат натрия и аммиак.

Выбор основания имеет большое значение, особенно в тех случаях, когда ставится вопрос о количественном определении алкалоида. Применение сильных щелочей, например едкого натра, является необходимым при выделении алкалоидов, присутствующих в растении в виде трудно разлагаемого соединения с дубильными веществами, например в хинной коре или коре гранатного дерева.

С другой стороны, применение растворов едкого натра недопустимо при извлечении алкалоидов, имеющих в молекуле фенольный гидроксил, так как такие алкалоиды вследствие образования фенолятов не могут быть извлечены органическими растворителями из щелочных растворов. Сюда относятся

морфин, цефаэлин и некоторые алкалоиды спорыньи. При выделении первых двух алкалоидов применяют аммиак, а последних—окись магния.

Нельзя пользоваться едким натром и при выделении алкалоидов из препаратов, содержащих жиры, вследствие возможности образования мыла. Если алкалоид выделяется при помощи карбоната натрия, то следует позаботиться о полном удалении путем энергичного встряхивания всей углекислоты, выделяющейся при разложении водой первоначально образовавшегося карбоната алкалоида. Присутствие в растворе углекислоты создает опасность неполного извлечения алкалоида. Не следует забывать также, что аммиак растворяется в довольно больших количествах в эфире, применяемом при извлечении алкалоида. Аммиак, однако, легко удаляется при отгонке от просушенного над сульфатом экстракта, примерно одной трети эфира.

При исследовании препаратов, содержащих свободные алкалоиды, последние извлекают непосредственно эфиром или хлороформом.

Если выделение алкалоида производится в целях его количественного определения, то следует добиваться практически полного извлечения при однократном встряхивании препарата с растворителем. Так как, согласно закону распределения, в растворитель никогда не переходит весь алкалоид полностью, то для получения наиболее точных результатов необходимо выбирать растворитель, обладающий исключительно хорошей растворяющей способностью по отношению к исследуемому алкалоиду.

Извлечение алкалоидов растворителями иногда бывает сопряжено с большими трудностями, так как некоторые компоненты исследуемых препаратов способствуют образованию стойких эмульсий. Поэтому при работах чисто препаративного характера часто отказываются от количественного выделения. Определенное количество эфирного раствора по возможности осторожно сливают сверху и просветляют, добавив тальк, трагант или тилозу.

В эфирной вытяжке помимо алкалоидов могут присутствовать и другие растворимые в эфире вещества неосновного характера—жиры, красители, смолы. Чтобы избавиться от этих примесей, эфирную вытяжку извлекают разбавленной соляной кислотой, причем все примеси остаются в эфире, а алкалоиды переходят в виде хлористоводородных солей в водный раствор.

Кислотный слой отделяют от эфирного, последний промывают несколькими миллилитрами воды, соединяют промывные воды с солянокислым раствором и выпаривают присутствующий в этом растворе эфир. После фильтрования и промывания фильтра водой раствор обрабатывают водным раствором щелочи, карбонатом натрия или аммиаком, причем алкалоид выделяется в достаточно чистом виде. Появление осадка или мути, растворимых в эфире или хлороформе, после прибавления щелочи прямо указывает на присутствие алкалоида в испытуемом материале. Остаток после удаления растворителя представляет собой алкалоид или, вернее, их смесь, так как в растениях редко содержится только какой-либо один алкалоид.

Дальнейшая идентификация алкалоидов производится при помощи цветных реакций и реакций осаждения, описанных на стр. 392 и далее, или специальных реакций, приведенных на стр. 401 и далее. Содержание алкалоидов в каком-либо продукте с успехом может быть определено методом, принятым в токсикологическом анализе. Алкалоиды в зависимости от различной силы основности могут быть разделены на две и даже на три группы. Существуют алкалоиды, соли которых в водных растворах настолько гидролизуются, что свободное основание удается извлечь эфиром или смесью хлороформа и спирта из слабых кислых растворов. К таким алкалоидам принадлежат производные группы пурина, т. е. кофеин, теобромин, теofilлин, а также колхицин. Остальные алкалоиды могут быть извлечены эфиром только из щелочных растворов; к этой группе принадлежит большая часть алкалоидов, однако из нее можно выде-

лить особую подгруппу алкалоидов фенольного характера, которые извлекаются только из аммиачного раствора, например морфин, апоморфин ■ нарцеин.

В качестве растворителя при извлечении применяют эфир, хлороформ, содержащий спирт, или наконец амиловый спирт.

Алкалоиды второй группы ■ свою очередь могут быть разделены на летучие с водяным паром и нелетучие. К первым принадлежат конин и никотин, остальные алкалоиды с водяным паром не перегоняются. Такое разделение не представляет никаких затруднений при исследовании чистых алкалоидов и их солей. Трудности появляются при исследовании сложных смесей, в которых алкалоиды находятся в смеси с другими органическими веществами: при анализе продуктов питания, выделений живого организма или частей трупа.

В этих случаях предварительно приходится удалять белки, пектиновые вещества, жиры ■ т. п. Водную суспензию исследуемого материала, обработанную винной или (осторожно) серной кислотой, нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 15 мин., затем дают охладиться, смесь фильтруют и остаток на фильтре промывают спиртом. Кислый фильтрат выпаривают ■ чашке на водяной бане до сиропообразного состояния и затем перемешивают его с 100 мл холодной воды. При этом выделяется часть примесей (жиры и смолы). Раствор фильтруют через увлажненный фильтр и снова выпаривают до получения жидкого сиропа. Последний перемешивают с абсолютным спиртом, причем белки, альбумозы, пептоны, декстриноподобные вещества и неорганические соли оседают ■ виде вязкой массы, со временем превращающейся в твердый порошкообразный остаток. После фильтрования получают раствор, в котором алкалоид присутствует в виде виннокислой или сернокислой соли. Спирт упаривают, остаток растворяют в воде ■ из этого раствора извлекают, как упоминалось выше, алкалоиды.

Очищенный насколько возможно виннокислый или сернокислый раствор алкалоидов четыре раза извлекают равным объемом эфира, не содержащего перекисей. Экстракты соединяют вместе и высушивают над прокаленным сульфатом натрия. Оставшийся водный раствор извлекают затем четыре раза равными объемами хлороформа, содержащего 10% спирта. Эти экстракты также соединяют вместе и высушивают прокаленным сульфатом натрия. В обоих экстрактах могут присутствовать только алкалоиды, имеющие слабые основные свойства, соли которых гидролизуются ■ водных растворах. К ним принадлежат кофеин, колхицин, наркотин и иногда вератрин. Эфирный и хлороформный экстракты оставляют стоять в течение 1—2 час. и затем фильтруют каждый ■ отдельности через сухой фильтр, переливают в широкогорлые конические колбы и растворитель отгоняют на водяной бане до тех пор, пока ■ колбах не останется примерно по 10 мл. Эти концентрированные растворы выливают на часовые стекла и дают остатку растворителя свободно испариться на воздухе. Остаток от эфирного экстракта может содержать помимо алкалоидов ■ различные лекарственные вещества—салициловую кислоту, веронал, пикротоксин, фенацетин и др. Если испытание проводится только на присутствие алкалоидов, то остаток от эфирной вытяжки не исследуется.

В хлороформном экстракте могут присутствовать кофеин, колхицин, наркотин, вератрин, а из лекарственных веществ—антипирин. Остаток исследуют при помощи группового реактива—раствора K_2HgJ_4 , дающего осадки с колхицином, наркотином и вератрином. В случае образования осадка эти алкалоиды идентифицируются далее специальными реакциями. Подобным образом доказываются и присутствие кофеина.

Алкалоиды, имеющие резко выраженный основной характер, не извлекаются эфиром и хлороформом ни из виннокислого, ни из сернокислого растворов. К водному кислому раствору приливают слой эфира, обрабатывают смесь раствором едкого натра до сильнощелочной реакции, быстро встряхивают, отделяют эфирный слой и повторяют извлечение до тех пор, пока остаток

после выпаривания эфира не перестанет давать общих реакций на алкалоиды.

Собранные вместе эфирные экстракты высушивают прокаленным сульфатом натрия, фильтруют и удаляют растворитель.

Если полученный остаток содержит много примесей, то его растворяют в воде, содержащей серную или соляную кислоту, и затем кислый раствор промывают эфиром; таким образом иногда удается избавиться от загрязнений. Раствор снова подщелачивают и извлекают теперь алкалоиды в достаточно чистом виде. В остатке после удаления эфира делают пробы на присутствие вератрина, атропина, стрихнина, бруцина, хинина, никотина, кокаина и кодеина.

В щелочном растворе могут остаться алкалоиды, содержащие свободные фенольные группы, которые дают в присутствии избытка щелочи растворимые в воде феноляты, не извлекаемые эфиром.

К таким алкалоидам принадлежат прежде всего морфин, апоморфин и нарцеин. Чтобы выделить эти соединения, щелочной раствор слегка подкисляют и обрабатывают до слабощелочной реакции аммиаком, а затем извлекают эфиром. Апоморфин переходит нацело в эфирный раствор, в то время как морфин извлекается лишь частично; полное извлечение достигается лишь при повторном встряхивании с довольно большими количествами хлороформа.

Вместо хлороформа с успехом можно применять смесь из трех частей хлороформа и одной части изопропилового спирта. Выделенные алкалоиды исследуются при помощи специальных реактивов. Известен целый ряд таких реактивов, пригодных для открытия определенных групп алкалоидов.

Так как эти реактивы не всегда бывают достаточно специфичны, то следует, не ограничиваясь одной какой-либо пробой, испытать и другие реакции.

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

Общие реакции, применяемые при открытии и идентификации алкалоидов, разделяются на цветные реакции и реакции осаждения.

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ

Цветные реакции проводятся лишь с очищенными препаратами алкалоидов.

Концентрированная серная кислота. С серной кислотой не дают окраски: стрихнин, бруцин, атропин, кокаин, морфин, папаверин, никотин и эметин. Дают окраску: колхицин желтую; вератрин желтую, оранжевую, кроваво-красную; кодеин постепенно образующуюся синеватую; тебаин кроваво-красную, желтоватую; пиперин кроваво-красную; наркотин вначале не дает окраски, при стоянии дает желтую и наконец красновато-желтую окраску.

Концентрированная азотная кислота ($d=1,4$). Не дают окраски: атропин, кокаин, кониин, никотин, кофеин, хинин. Дают окраску: колхицин зеленую, желтую и наконец коричнево-красную; стрихнин желтую; бруцин кроваво-красную, оранжево-желтую; вератрин желтую; морфин кроваво-красную, желтую; кодеин желтую; папаверин темнокрасную; пиперин желтую.

Реакции, которые дает остаток после выпаривания алкалоида с азотной кислотой, см. [1].

Реактив Эрдмана. К 20,0 мл концентрированной серной кислоты добавляют 10 капель смеси, составленной из 10 капель азотной кислоты и 100 мл воды*. Не дают окраски: атропин, кониин, никотин, кофеин, хинин, кокаин, стрихнин. Дают окраску: колхицин желтую; бруцин красную, желтую; вератрин желтую, оранжевую, кроваво-красную; морфин коричневатокрасную,

* Реактив Эрдмана и некоторые другие, включая реактив Марки (стр. 393), дают цветные реакции почти со всеми фенолами, поэтому эта проба требует осторожности [2].

темнокоричневую; папаверин зеленовато-голубую, темнокрасную; тебаин кроваво-красную, желтоватую.

Серномолибденовая кислота (реактив Фреде). 0,1 г молибдата натрия или 0,5 г молибдата аммония растворяют в 10 мл концентрированной серной кислоты; реактив применяется свежеприготовленным. Не дают окраски: стрихнин, атропин, никотин, кофеин и теобромин, хинин и кокаин. Дают окраску: колхицин желтую; бруцин красную, желтую; вератрин желтую, оранжевую, кроваво-красную; морфин тотчас же фиолетовую, затем коричневую (особенно характерна); кодеин грязнозеленую, синюю, бледножелтую; тебаин кроваво-красную, желтоватую; кониин сначала не дает окраски, затем желтоватую; гидрастин оливково-зеленую (особенно характерна).

Сернованадиевая кислота (реактив Манделина). 1,0 г чистого метаванадата аммония, не содержащего нитратов и хроматов, растирают в тщательно очищенной ступке с 200 г серной кислоты (моногидрата) и оставляют в хорошо закрытой склянке. Вместо моногидрата можно применять смесь дигидрата и чистой серной кислоты. Результаты испытания бывают различны в зависимости от применения той или другой кислоты. Например, бруцин не дает окраски с чистой серной кислотой, но с сернованадиевой кислотой, моно- и дигидратом дает сначала желто-красную, затем красно-оранжевую окраску и под конец обесцвечивается. Не дают заметных цветных реакций: атропин, кофеин, хинин, кониин, никотин, пилокарпин, теобромин. Дают окраску: колхицин сине-зеленую, коричневую; стрихнин фиолетово-синюю, постепенно краснеющую; бруцин желтоватую, оранжевую, далее исчезающую; атропин красную (светлокрасную); морфин сине-фиолетовую с красноватым оттенком; наркотин киноварно-красную, карминово-красную; кодеин зеленовато-синюю, синюю; вератрин желтую, вишнево-красную.

Формальдегид—серная кислота (реактив Марки). Свежеприготовленная смесь из 2 мл 30-процентного раствора формальдегида и 100 мл концентрированной серной кислоты. К 3 мл этой смеси добавляют следы испытуемого алкалоида, при больших количествах алкалоидов окраска становится менее характерной. Дают окраску: морфин на холоду оранжевую, карминово-красную, фиолетовую, коричневую, при 100° синюю, слабую зеленовато-синюю; кодеин на холоду карминово-красную, фиолетово-синюю, желтовато-коричневую, при 100° едва заметную синюю; тебаин на холоду оранжево-красную, при 100° красно-коричневую; папаверин на холоду фиолетовую, красно-фиолетовую, карминовую, при 100° тотчас же карминово-красную.

Было предложено вместо формальдегида пользоваться гексаметилентетрамином или формальдоксимом, также дающим определенную характерную окраску.

п-Диметиламинобензойный альдегид—серная кислота. 20,0 г п-диметиламинобензойного альдегида растворяют в 60,0 г концентрированной серной кислоты и добавляют 4,0 мл воды. Небольшое количество испытуемого алкалоида помещают на часовое стекло, обливают капелькой реактива и осторожно нагревают на асбестовой пластинке. Так как реактив малоустойчив, то был предложен иной путь проведения реакции: непосредственно перед испытанием в капле концентрированной серной кислоты растворяют крупинку п-диметиламинобензойного альдегида и добавляют раствор к пробе. Собственные наблюдения автора показали, что реактив хорошо сохраняется в течение суток. Дает окраску: атропин интенсивную красную, при стоянии изменяющуюся в вишнево-красную (до фиолетовой), далее уже не меняющуюся в течение многих дней. Морфин и кодеин дают без нагревания светлокрасную окраску; наркотин и папаверин—оранжево-красную.

Помимо перечисленных цветных реакций для открытия алкалоидов предложено много других реакций, однако не имеющих никаких особенных преимуществ, например реакции, проводимые с реактивами, содержащими

серную кислоту: мышьяковая—серная кислота, селеновая—серная кислота, серная кислота, содержащая нитриты, бензойный альдегид—серная кислота, сахар—серная кислота, фурфурол—серная кислота, перекись водорода—серная кислота, фенол—серная кислота, далее хлорид цинка—соляная кислота, сульфатуранат аммония, сернорутениат калия.

РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ

Алкалоиды могут быть выделены в виде осадков из их водных растворов, а также водных растворов их солей при воздействии многочисленных веществ. В литературных источниках упоминается 91 реактив [3] для осаждения алкалоидов.

Эти реактивы могут быть распределены на следующие группы:

реактивы основного характера, включая карбонат натрия, едкий натр, ацетат натрия, хромат калия, аммиак, цианид калия, фосфат натрия, бензоат натрия и бикарбонат натрия;

кислородсодержащие кислоты, комплексные кислородные кислоты и их соли; сюда входят молибдат аммония, хромовая кислота, бихромат калия, хлорная кислота, перманганат калия, фосфорномолибденовая, фосфорновольфрамовая, кремневольфрамовая и мышьяково-вольфрамовая кислоты, фосфорномолибдат натрия;

галоиды—бромная вода, иодная вода, иод-иодид калия;

двойные и комплексные соли металлов—хлориды, бромиды, цианиды, роданиды, нитриты;

органические вещества: пикриновая и пикролоновая кислоты, таннин.

Осадки, образуемые этими реагентами, бывают аморфными и кристаллическими. В некоторых случаях кристаллические осадки настолько характерны, что могут быть использованы и для микрохимического открытия алкалоидов (см. стр. 396).

Золотохлористоводородная кислота. 5- или 10-процентный солянокислый раствор хлорида золота; иногда применяются и более концентрированные растворы. Осадки беловатые или окрашены в золотисто-желтый цвет, в большинстве случаев хорошо кристаллизуются, хотя бывают и маслянистые. Хлораураты имеют по большей части постоянный состав, и поэтому определение содержания золота может быть использовано и как метод идентификации алкалоида.

Платинохлористоводородная кислота. Обычно применяется 10-процентный раствор хлорной платины, к которому добавлена соляная кислота; в отдельных случаях применяются и более концентрированные растворы. Осаждение алкалоида производится из водных солянокислых растворов. Способность давать осадки с платинохлористоводородной кислотой свойственна почти всем алкалоидам; таких алкалоидов, хлороплатинаты которых вследствие большой растворимости не осаждаются из водных растворов, известно очень мало. Хорошо кристаллизующиеся хлороплатинаты по большей части окрашены в светло-желтый (до оранжевого) цвет; аморфные осадки могут быть превращены в кристаллические перекристаллизацией из соответствующих растворителей и имеют постоянный состав, поэтому определение в них содержания платины может быть использовано и для идентификации исследуемого алкалоида.

Раствор иода в иодиде калия (реактив Вагнера). 5,0 г иода растворяют в 100 мл 10-процентного раствора иодида калия. Осадки окрашены в кофейно-коричневый (до темнокоричневого) цвет и выпадают большей частью в виде хлопьев или порошка, иногда бывают студенистые. Они нерастворимы на холоду в соляной кислоте, но иногда переходят в этих условиях в кристаллическую модификацию.

Раствор ртутноиодистого калия (реактив Майера). 1,35 г хлорида ртути растворяют в 100 мл 5-процентного раствора иодида калия. Хлористоводород-

ные или серноокислые соли почти всех без исключения алкалоидов дают с этим реактивом аморфные или кристаллические осадки. Первоначально аморфные осадки во многих случаях переходят в кристаллическую форму после 1—2-дневного стояния. Из известных алкалоидов реактивом Майера не осаждаются кофеин, колхицин и соланин; конииин и никотин дают вначале белые осадки, которые осмоляются и прилипают к стенкам сосуда, но затем выкристаллизовываются в виде игл, длина которых доходит до 1 см. Чувствительность этой реакции исключительно велика; так, бруцин удается обнаружить при концентрации 1 : 50 000, хинин—1 : 125 000, морфин—1 : 2700 и стрихнин 1 : 15 000.

Раствор висмутонидистого калия (реактив Драгендорфа). 5,0 г основного нитрата висмута растворяют в 20 мл азотной кислоты ($d=1,18$) и вливают в раствор 27,0 г иодида калия в 40 мл воды. Через некоторое время выкристаллизовывается нитрат калия, которому дают осесть в течение 2—3 дней, сливают с осадка прозрачный раствор и доводят его до 100 мл. Этот раствор сохраняют в склянках коричневого стекла. Осадки дают следующие алкалоиды: аконитин—хромовожелтый осадок; атропин—порошкообразный красновато-желтый осадок, переходящий при стоянии в канареечно-желтый; кодеин дает желтовато-красный, затем светлый кирпичный осадок; морфин—желтовато-красный осадок; стрихнин—светложелтый осадок, постепенно темнеющий, и вератрин—также светложелтый, через некоторое время превращающийся в канареечно-желтый. В некоторых случаях осадки при стоянии претерпевают значительные изменения или даже снова растворяются, как, например, в случае морфина.

Фосфорномолибденовая кислота (реактив Зонненшейна). Водный раствор карбоната натрия (1 : 2) насыщают чистой молибденовой кислотой и добавляют кристаллический двузамещенный фосфат натрия в 5-кратном количестве по отношению к израсходованной молибденовой кислоте; раствор выпаривают досуха, остаток расплавляют во взвешенном тигле в часть полученного сплава растворяют в 10-кратном количестве воды. Фосфорномолибденовая кислота является весьма чувствительным реактивом на алкалоиды и дает с последними светложелтые или коричневатожелтые аморфные осадки, окраска которых через некоторое время переходит в синюю или зеленую. При комнатной температуре эти осадки не растворяются ни в воде, ни в спирте или эфире, ни в разбавленных минеральных кислотах, за исключением фосфорной; они разлагаются под действием щелочей, выделяя обратно алкалоид. Фосфорномолибденовая кислота помимо алкалоидов осаждаст также белки и некоторые гликозиды.

Фосфорновольфрамная кислота (реактив Шейблера). 10,0 г вольфрамата натрия кипятят с обратным холодильником в течение 4 час. с 8 мл 85-процентной фосфорной кислоты и 75 мл воды. По охлаждении смесь разбавляют водой до 100 мл и сохраняют в склянках коричневого стекла. Этот реактив дает с алкалоидами объемистые хлопьевидные осадки, постепенно уплотняющиеся настолько, что их удастся промыть водой. Чувствительность реакции в некоторых случаях исключительно велика. Стрихнин осаждается при разбавлении 1 : 200 000, а хинин—1 : 100 000.

Кремневольфрамная кислота (реактив Годфруа). Кремневольфрамная кислота применяется или как таковая, или в виде щелочной соли в 5-процентном водном растворе.

Чувствительность реакции алкалоидов с фосфорновольфрамной кислотой очень велика: атропин осаждается при разбавлении 1 : 15 000, хлопчатодородный хинин—1 : 50 000. Эти осадки более или менее растворимы в соляной кислоте. Они разлагаются под действием щелочей, выделяя алкалоиды и образуя легко растворимый кремневольфрамат натрия.

Пикриновая кислота. Пикриновая кислота применяется в виде насыщенного водного раствора. Осаждение алкалоидов производят в водных растворах, слегка подкисленных серной кислотой, при концентрациях 1 : 500. Этот реактив дает с алкалоидами как аморфные, так и кристаллические осадки.

Аморфные осадки дают: хинин, эметин, наркотин, тебаин и вератрин; кристаллические осадки: бруцин, нарцеин, папаверин и стрихнин. Не осаждаются или осаждаются только из концентрированных растворов: атропин, аконитин, кофеин, колхицин, кониин, морфин, теобромин. Характерные осадки, пригодные для микрохимической идентификации, дают атропин, бруцин и стрихнин. Гликозиды пикриновой кислотой не осаждаются, но следует помнить, что сама пикриновая кислота может выпасть из насыщенных растворов под действием свободных кислот, так что к пикратам алкалоидов всегда может быть примешана и пикриновая кислота.

Пикраты некоторых алкалоидов имеют характерные температуры плавления; так, атропинпикрат плавится при $175-176^\circ$, гиосциаминпикрат—при $161-163^\circ$.

О подробностях характеристики некоторых алкалоидов в виде пикратов см. [4].

Пикролоновая кислота (1-п-нитрофенил-3-метил-4-изонитропиразолон-5). Эта кислота применяется в виде 0,1 н. спиртового раствора; 2,46 г пикролоновой кислоты растворяют в 100 мл спирта. Раствор дает с большинством алкалоидов осадки, окрашенные в желтый (до красного) цвет.

Таннин. Применяется в виде свежеприготовленного раствора 5 г таннина в 100 мл воды. Алкалоиды дают аморфные осадки от белого до желтого цвета, частично растворимые в соляной кислоте.

Микрохимическое открытие. Микрохимическое открытие алкалоидов вполне обеспечивается имеющимися многочисленными цветными реакциями и реакциями осаждения, известными для большинства алкалоидов и обладающими исключительной чувствительностью. При качественном исследовании отдельных алкалоидов с успехом используется свойство некоторых из них давать простые, двойные и комплексные соли характерной кристаллической формы, легко распознаваемые при исследовании под микроскопом. Описаны [5] соли *м*-нитробензойной кислоты и стрихнина, *п*-нитробензойной кислоты и стрихнина и тропаккокаина, динитробензойной кислоты и гидрастина, бруцина и стрихнина, тринитробензойной кислоты и бруцина, стрихнина, тропаккокаина, триоксибензойной кислоты и цинхонина, опиановой кислоты и бруцина, нафталинсульфокислоты и кокаина или стрихнина, *п*-нитрофенилпропиоловой кислоты и цинхонидина, гидрастина, гидрастинина, стрихнина и тропаккокаина. Для идентификации этих соединений можно пользоваться также и микроопределением температуры плавления, однако, согласно данным Кофлера и др., следует всегда помнить о возможности образования псевдоморфных форм. В некоторых случаях неплохую услугу оказывает микро-сублимация [6].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛКАЛОИДОВ

Количественное определение алкалоидов производится как весовым, так и объемным путем; в некоторых случаях используют и оптические методы анализа.

Весовые методы. Реакции осаждения, описанные в предыдущем разделе и применяемые успешно для качественного открытия алкалоидов, не всегда пригодны для целей количественного определения. Это объясняется как неполнотой осаждения алкалоидов, так и непостоянством состава получаемых осадков, зависящим в большой мере от концентрации растворов и от других факторов.

Наиболее простой весовой метод определения алкалоида—это извлечение его каким-либо летучим растворителем из очищенного водного раствора, полученного после соответствующей обработки материала (см. стр. 391), отгонка растворителя и взвешивание остатка алкалоида.

Такой метод вполне пригоден при исследовании различных материалов за исключением смесей алкалоидов с различными органическими, например лекарственными, препаратами. Однако и в последнем случае можно найти условия разделения, подобрав соответствующий растворитель и превратив алкалоид в растворимую в воде соль. Так, смесь фенаcetина и кодеина удается разделить, растворив ее в эфире и обрабатывая разбавленным водным раствором соляной кислоты. Кодеин в виде хлористоводородной соли переходит в водный раствор, в то время как фенацетин остается в эфире.

После отделения эфирного слоя водный раствор хлористоводородного кодеина обрабатывают разбавленным раствором едкого натра до щелочной реакции и снова извлекают эфиром. В эфир переходит чистый кодеин. Эфирный слой отделяют от водного слоя, эфир удаляют и взвешивают остаток чистого кодеина.

Если наряду с алкалоидами в смеси присутствует какая-либо органическая кислота и алкалоид находится в виде соли этой кислоты, то его сразу после подщелачивания извлекают эфиром и взвешивают после удаления растворителя.

При определении некоторых алкалоидов удается использовать осаждение при помощи упомянутых реактивов. Аконитин, кофеин, морфин, никотин и стрихнин количественно осаждаются кремневольфрамовой кислотой [7]. Осадки имеют общий состав $12\text{WO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot x(\text{алкалоид}) + n\text{H}_2\text{O}$. Полученные осадки озоляют, причем остается смесь окислов вольфрама и кремния $\text{WO}_3 \cdot \text{SiO}_2$, по весу которой на основании состава осадка вычисляют содержание алкалоида.

Согласно более поздним данным, состав осадка, образуемого кремневольфрамовой кислотой с аконитином, не всегда отвечает предложенной ранее формуле $12\text{WO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{ алкалоида} + n\text{H}_2\text{O}$, но изменяется в зависимости от присутствия различных веществ в растворах, из которых производится осаждение [8]. Количество присутствующей в растворе азотной кислоты влияет на состав осадка больше, чем изменения в концентрации или количестве кремневольфрамовой кислоты. Однако доказано, что определение даже малых количеств аконитина, основанное на озолении осадка с кремневольфрамовой кислотой и взвешивании, дает удовлетворительные результаты, если пользоваться при вычислении фактором, равным 0,1139 [9].

Для количественного определения алкалоидов пригодны и осаждение молибдатом аммония; эти осадки дают после озоления мошь ангидрида молибденовой кислоты на мошь алкалоида.

Предложено некоторые алкалоиды осаждают пикролоновой кислотой в виде пикролонатов, собирать эти осадки во взвешенном фильтровальном тигле, высушивать и взвешивать [10]. Некоторые алкалоиды могут быть определены в виде пикратов (см. Никотин, стр. 424).

ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Объемное определение алкалоидов может осуществляться как методом нейтрализации, так и иодометрическим; наибольшее практическое значение имеют методы нейтрализации, в которых использованы основные свойства алкалоидов.

Алкалоид выделяют в возможно чистом виде, приливают к нему в избытке 0,1 или 0,01 н. раствор соляной кислоты и оттитровывают избыток последней раствором едкого кали.

Особенно важное значение при определении алкалоидов методом нейтрализации имеет выбор индикатора, так как в данном случае приходится иметь дело со слабыми и даже очень слабыми основаниями. В табл. 31 приведены константы диссоциации важнейших алкалоидов и величины pH в точке эквивалентности при титровании как 0,1 н., так и 0,01 н. растворов.

Таблица 31

Константы диссоциации важнейших алкалоидов и величины pH в точке эквивалентности при титровании их 0,1 и 0,01 н. растворов

Название алкалоида	K_b	pK_b	Точка эквивалентности при титровании растворов		Примечание
			0,1 н.	0,01 н.	
Кониин	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,89	~7	~7	Сильное основание
Атропин	$4,5 \cdot 10^{-5}$	4,35	5,47	5,97	
Эметин, 1-я ступень . .	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77	—	—	
» 2-я ступень . . .	$2,3 \cdot 10^{-7}$	6,64	4,33	4,83	
Хинин, 1-я ступень . .	$1,1 \cdot 10^{-6}$	5,96	6,05	6,05	
» 2-я ступень . . .	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89	—	—	Слабые основания, индикатор метиловый красный
Стрихнин, 1-я ступень .	$1,0 \cdot 10^{-6}$	6,0	5,15	5,15	
» 2-я ступень . . .	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,7	—	—	
Бруцин, 1-я ступень . .	$9,2 \cdot 10^{-7}$	6,04	5,18	5,18	
» 2-я ступень . . .	$2,5 \cdot 10^{-12}$	11,6	—	—	
Кодеин	$9,0 \cdot 10^{-7}$	6,05	4,63	5,13	Очень слабые основания, но могут быть еще оттитрованы. Индикаторы диметиловый желтый и метиловый оранжевый
Морфин	$7,5 \cdot 10^{-7}$	6,13	4,58	5,08	
Гидрастин	$1,7 \cdot 10^{-8}$	7,77	3,77	4,27	
Наркотин	$1,5 \cdot 10^{-8}$	7,82	3,74	4,24	
Папаверин	$8,0 \cdot 10^{-9}$	8,1	3,6	4,1	
Нарцеин	$2,0 \cdot 10^{-11}$	10,7	—	—	Очень слабые основания, оттитрованы быть не могут
Колхицин	$4,5 \cdot 10^{-13}$	12,35	—	—	

Было проведено много исследований, на основании которых предлагалось при титровании отдельных алкалоидов применять те или иные определенные индикаторы. Вопрос значительно упростился, когда был введен в качестве индикатора метиловый красный. Если посмотреть внимательно на величины pH в точке эквивалентности, приведенные в табл. 31, то станет совершенно очевидно, что метиловый красный как раз и является индикатором, наиболее удобным при титровании большинства алкалоидов. Алкалоиды, как правило, плохо растворимы в воде, и непосредственное титрование их кислотами удаётся осуществить только в спиртовых растворах. Но в спиртовой среде алкалоиды диссоциированы еще меньше, чем в водной, и в присутствии индикатора метилового красного, область перехода которого сдвигается в кислотную сторону, алкалоиды не могут быть оттитрованы достаточно резко. Чтобы обойти это затруднение, алкалоид в спиртовом растворе титруют кислотой до изменения желтой окраски индикатора в оранжевую, затем добавляют 3-кратный объем воды, не содержащей углекислоты, и дотитровывают принявший желтую окраску раствор снова до изменения цвета. Вполне применим как индикатор и бромфеноловый синий. С целью получения более точных данных в присутствии обоих этих индикаторов следует пользоваться свидетелями. Подробности см. [11]. Согласно германской фармакопее, индикатор метиловый красный применяется при определении содержания алкалоидов в хинной коре, корнях граарековой пальмы и в различных приготовленных из них фармацевтических препаратах. При анализе корней гидрастиса и экстрактов из них пользуются в качестве индикатора метиловым оранжевым.

Составлены таблицы [12, 13], в которых указано, какие индикаторы пригодны при титровании тех или иных алкалоидов; метиловый красный рекомендуется при титровании ареколина, аконитина, бруцина, кокаина, кодеина, эметина, морфина, никотина, физостигмина, стрихнина и иохимбина. Для атропина, хинина, цинхонина и цинхонида в отличие от германской фармакопеи рекомендуется [13] вместо метилового красного применять бромкрезоловый пурпурный.

Описано также титрование солей алкалоидов в водной, водно-спиртовой и спиртово-хлороформной среде в присутствии индикатора фенолфталеина и в спиртовом или ацетоновом растворе в присутствии пурпуре синего [14].

Определение четвертичных оснований методом нейтрализации см. при описании берберина (стр. 402).

Иодометрический метод. Иодометрический метод пригоден для определения алкалоидов как в кислой, так и в нейтральной среде и позволяет контролировать данные, полученные весовыми методами. Алкалоиды осаждаются в виде периодидов, которые легко определяются иодометрически. Хотя метод для многих алкалоидов дает вполне удовлетворительные результаты, но существуют и исключения; например, для определения бруцина этот метод не пригоден.

Алкалоиды могут быть оттитрованы водными растворами иода, содержащего иодид калия различных концентраций, лучше всего от 0,1 до 0,05 н., и с достаточной точностью лишь тогда, когда титр раствора иода установлен по раствору аналогичного алкалоида или его соли, приготовленному из точной навески.

Имеются возражения против широкого применения этого метода [15].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛКАЛОИДОВ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ

Количественное определение алкалоидов в лекарственных препаратах совпадает с описанным выше выделением их, которое заканчивается весовым или объемным определением.

Весовое определение сводится к непосредственному взвешиванию остатка, полученного после удаления растворителя из эфирного или хлороформного очищенного экстракта, или к осаждению алкалоида одним из соответствующих реактивов (см. стр. 394 и далее).

Для осаждения атропина, стрихнина и кокаина рекомендуется кремневольфрамовая кислота [16].

Около 0,5 г алкалоида растворяют в разбавленной соляной кислоте и осаждают 10-процентным раствором кремневольфрамовой кислоты. Затем добавляют 1,0 г хлорида натрия, дают осадку осесть, фильтруют, промывают соляной кислотой (1 : 100). Добавление хлорида натрия и соляной кислоты является обязательным, так как в отсутствие электролитов осадок в виде мути проходит через фильтр. Осадок высушивают и озоляют в платиновом тигле. Состав осадка отвечает формуле $12\text{WO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4$ алкалоида.

О количественном осаждении аконитина кремневольфрамовой кислотой см. на стр. 397.

При объемном определении алкалоиды извлекают из эфирного раствора точно измеренным количеством 0,1 н. раствора соляной кислоты, взятой с избытком. На образование соли алкалоида расходуется определенное количество кислоты. Остаток кислоты определяют титрованием 0,1 н. раствором едкого кали и вычисляют затем количество алкалоида.

Пример. Определение алкалоидов в листьях беладонны. 10 г тонко измельченных листьев беладонны обливают в стакане емкостью 250 мл 100 г эфира и 7 г раствора аммиака, сильно перемешивают

и оставляют стоять в течение 1 часа при постоянном и энергичном перемешивании. После отстаивания сливают эфирный раствор через комочек ваты в стакан емкостью 150 мл, добавляют 1 г талька и после 3-минутного перемешивания 5 мл воды. Затем смесь снова перемешивают в течение 3 мин., дают ей полностью отстояться, отфильтровывают 50 г эфира (5 г листьев беладонны) через сухой, прикрытый сверху фильтр ■ перегонную колбочку и отгоняют две трети эфира. Остаток после охлаждения переносят ■ делительную воронку, колбочку обмывают три раза по 5 мл эфира и добавляют 5 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты и 5 мл воды. Хорошо встряхивают в течение 3 мин. и после полного отстаивания ■ просветления сливают водный слой обратно в колбочку, повторяя извлечение три раза и беря каждый раз по 5 мл воды. К солянокислому раствору прибавляют 2 капли метилового оранжевого и титруют до изменения окраски 0,1 н. раствором едкого кали.

По количеству израсходованной соляной кислоты вычисляют содержание гиосциамина; 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты соответствует 0,02892 г гиосциамина.

В растениях лишь в редких случаях содержится только один алкалоид, по большей же части наряду с одним или двумя основными присутствуют сопутствующие алкалоиды; поэтому описанным выше методом определяется сумма алкалоидов. Во многих случаях при вычислении результатов титрования содержанием побочных алкалоидов пренебрегают. Но для некоторых видов лекарственного сырья такой упрощенный подсчет содержания алкалоидов недопустим, и в таких случаях путем многочисленных определений отдельных алкалоидов устанавливают фактор пересчета.

При вычислении содержания алкалоидов в хинной коре по израсходованной на титрование соляной кислоте пользуются фактором, вычисленным на основании предположения о равном содержании хинина и цинхонина. В данном случае такой упрощенный подсчет является до некоторой степени правильным, так как алкалоиды хинидин и гомохинидин представляют собой изомеры хинина, а цинхонидин—изомеры цинхонина, группа же купреинов по своему количеству имеет второстепенное значение. Определение алкалоидов, содержащих фенольную группу, см. при описании морфина (стр. 415).

Существуют такие виды лекарственного сырья, ■ которых алкалоиды находятся в виде трудно расщепляемых соединений, не разлагаемых полностью щелочами и потому не извлекаемых количественно эфиром. К такому сырью относится и кора хинного дерева. Количественное извлечение алкалоидов достигается только с большим избытком щелочи после предварительного нагревания коры с соляной кислотой.

Анализ хинной коры. 2 г тонко измельченной хинной коры в стакане емкостью 100 мл обливают 1 мл соляной кислоты и 5 мл воды и нагревают смесь в течение 10 мин. на кипящей водяной бане. По охлаждении приливают 15 мл хлороформа и после сильного перемешивания добавляют 5 г концентрированного раствора едкого натра и снова перемешивают встряхиванием в течение 10 мин. Затем вливают 25 г эфира и после нового перемешивания вносят 1 г траганта. Смесь перемешивают еще в течение нескольких минут, дают ей отстояться и сливают 30 г прозрачного эфирно-хлороформного раствора (содержащего 1,5 г хинной коры) через комочек ваты в перегонную колбочку, добавляют 10 мл этилового спирта и отгоняют растворитель до полного исчезновения запаха как эфира, так и хлороформа. Остаток растворяют при осторожном нагревании в 10 мл спирта, разбавляют 10 мл воды и титруют, добавив 2 капли раствора метилового красного, 0,1 н. раствором соляной кислоты до изменения окраски. Так как 1 мл 0,1 н. раствора соответствует 0,03092 г алкалоидов (расчитывая на равное содержание хинина и цинхонина), то количество алкалоида находят, умножая на эту величину количество миллилитров израсходованной 0,1 н. соляной кислоты.

Сущест
зультаты, и
слотой и по
так и щелоч
Метод
макопее*,
донны, кор
бухи и кл
Исслед
ками лекар
ственные м
ва, листья
Описа
солях, при

Чисть
или табли
нагревани
в абсолют
центного
правое в
Хлор
соль C_{34}
($C_{34}H_{42}O_1$)
кристалл
 α -модифи
 β -модифи
призмы,

Кони
нол-серн
Реактив
номолиб
серносел
при наг
Доб
раствор
желтова
Рас
трудно
ме ромб
образно
ка пост
Сал
в умер
концен
стей по
товую
Не
ной ба

Существует мнение, что подобный метод дает несколько пониженные результаты, и поэтому было предложено нагревать кору хины с муравьиной кислотой и пользоваться значительно большими количествами как растворителей, так и щелочи [17].

Методы определения алкалоидов в лекарственном сырье, принятые в фармакопее*, были изучены на примерах коры гранатного дерева, листьев беладонны, корней ипеакакуаны, корневищ гидрастиса, листьев белены, семян чилибухи и клубней аконита [18].

Исследована также возможность определения алкалоидов с меньшими навесками лекарственного сырья, чем это принято в фармакопее. Разработаны соответственные методы анализа корней ипеакакуаны, хинной коры, гранатного дерева, листьев беладонны, корневищ гидрастиса, семян чилибухи и опия [19].

Описание способа определения алкалоидов в таблетках, порошках и солях, принятого Международным аптекарским союзом, см. [20].

АКОНИТИН $C_{34}H_{42}O_{11}N$

М. в. 640,68

Чистый аконитин кристаллизуется из спирта в виде ромбических призм или табличек, часто собранных в пучки, т. пл. 187—188° (зависит от условий нагревания). Аконитин нерастворим в воде и лигроине, плохо растворяется в абсолютном спирте и бензоле, легче—в эфире. Оптическое вращение 3-процентного раствора аконитина при 23° равно +11°; свободное основание имеет правое вращение, соли—левое вращение.

Хлористоводородная соль $C_{34}H_{42}O_{11}N \cdot HCl \cdot 3(3,5)H_2O$; азотнокислая соль $C_{34}H_{42}O_{11}N \cdot HNO_3 \cdot 5,5H_2O$, кристаллы из теплой воды; хлораурат $(C_{34}H_{42}O_{11}N \cdot HCl) \cdot AuCl_3$ выпадает в виде аморфного осадка, но после перекристаллизации выделяется в кристаллическом виде в трех модификациях: α-модификация с 3 молекулами воды, иглы, т. пл. 135—136°, безводная 145°; β-модификация, золотисто-желтые иглы, т. пл. 151—152°; γ-модификация, призмы, т. пл. 176°.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Концентрированная серная кислота, бензальдегид—серная кислота, фенол-серная кислота, концентрированная азотная кислота не дают окраски. Реактив Эрмана дает сначала синевато-желтую, затем желтую окраску; серномолибденовая кислота дает сначала бледножелтую, затем желтую окраску; серноселеновая кислота сначала не дает окраски, затем появляется желтоватая, при нагревании—светлокоричневая и наконец фиолетовая окраска.

Добавление водного или спиртового раствора едкого кали к бесцветному раствору аконитина в концентрированной серной кислоте вызывает появление желтоватой окраски.

Раствор иодида калия осаждает из уксуснокислого раствора аконитина труднорастворимый иодистоводородный аконитин, кристаллизующийся в форме ромбических пластинок, затупленных по углам и иногда сросшихся крестообразно. Фосфорномолибденовая кислота дает осадок, после добавления аммиака постепенно окрашивающийся в синий цвет.

Сахар и концентрированная серная кислота. 1 мг аконитина распределяют в умеренно концентрированном водном растворе сахара и приливают на дно концентрированную серную кислоту; на границе соприкосновения двух жидкостей появляется розовато-красная окраска, скоро переходящая в грязнофиолетовую и наконец в коричневую.

Небольшое количество аконитина нагревают в фарфоровой чашке на водяной бане в течение 5 мин., добавив 4 капли серной кислоты ($d=1,75—1,78$);

* Имеется в виду германская фармакопея.—Прим. ред.

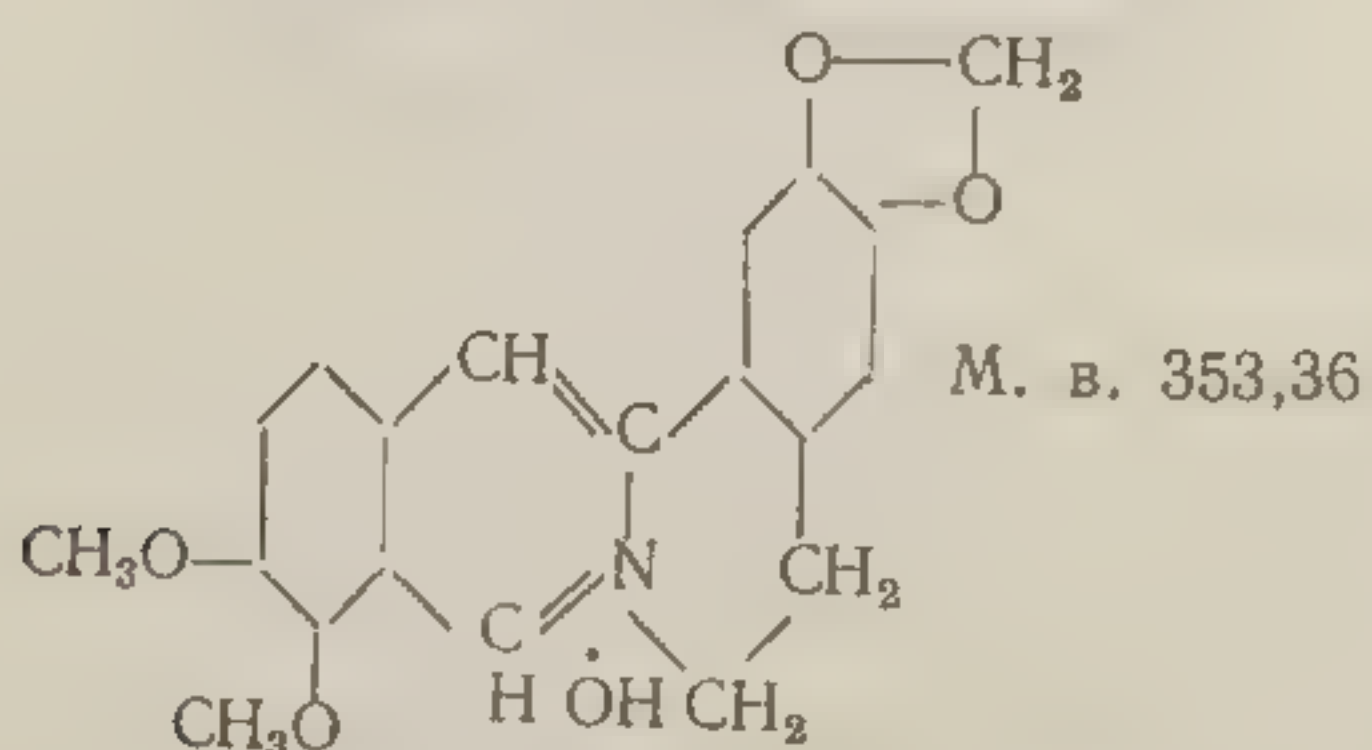
к раствору, лишь слегка пожелтевшему, прибавляют кристаллик резорцина и снова нагревают. Появляется желтовато-красная окраска, достигающая максимума через 20 мин.

Небольшое количество аконитина нагревают с кусочком стеклообразной фосфорной кислоты и каплей воды; от края смеси внутрь начинают протягиваться темные черно-фиолетовые полосы, и через некоторое время в середине появляется нежная фиолетовая окраска, при дальнейшем нагревании переходящая в разноцветную.

Серномышьяковая кислота и феррицианид калия. Кристалл ортоарсената натрия растирают при осторожном нагревании с несколькими кристалликами аконитина и каплей концентрированной серной кислоты. По охлаждении к слегка желтоватой массе прибавляют прозрачный кристаллик феррицианида калия. Этот кристаллик через 10 мин. окрашивается в нежный светлосиний цвет; затем у краев появляется глубокая темносиняя окраска; посредине смесь остается бесцветной, так что темносинее кольцо хорошо отлочно от белой кристаллической массы; такое кольцо сохраняется в течение примерно 3 дней.

Об определении аконитина в виде кремневольфрамата см. на стр. 397.

БЕРБЕРИН $C_{20}H_{18}O_4N \cdot OH$



Берберин можно рассматривать как четвертичное основание. Он кристаллизуется в виде игл или призм, окрашенных в темный коричневый цвет; из хлороформа выделяется в виде триклинных табличек, содержащих 1 молекулу кристаллизационного хлороформа; т. пл. 145° , при нагревании выше 150° разлагается; оптически неактивен; 1 часть берберина при 21° растворяется в 4,5 части воды; берберин легко растворим в горячей воде и спирте.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Концентрированная серная кислота дает оливково-зеленую, затем желтую окраску; реактив Эрсмана—оливково-зеленую, постепенно переходящую в красно-коричневую; серномолибденовая кислота—коричневато-зеленую окраску; сернованадиевая кислота—грязнозеленую, затем коричневую; серномышьяковая кислота—на холоду желтую, затем темную желтовато-зеленую, после добавления соляной кислоты—от луково- до вишнево-красной; перекись водорода—серная кислота—темную вишнево-красную, затем коричневато-красную; концентрированная азотная кислота—красно-коричневую; хлорная вода в водном или солянокислом растворе—крово-красную. Реакции осаждения: иодид калия дает в щелочных растворах осадок, состоящий из прозрачных красно-коричневых игл или листочков с зеленоватым блеском (иоди-стоводородный берберин); фосфорновольфрамовая кислота—аморфный; реактив Майера—желто-зеленый; реактив Драгендорфа—оранжево-красный; иодид калия-кадмия—желтый; хлорная платина—желтый; хлорное золото—оранжево-красный; хлорид ртути—желтый; бром в бромиде калия—грязно-желтый; пикриновая кислота—желтый; пикролоновая кислота—желтый, не-растворимы в эфире.

Берберин
определен
берберин в
2,5 г корней
том, упарив
10,0 мл 15-г
ганта и встр
шивают 24
обрабатыва
через филь
2 частей сл
на 56,1, д

Бербер
ного раств
стым путе
В данном
титруется
следующий

В кру
стоводород
кислоты,
быстро об
сложный
фильтрую
вместе с с
4—5 раз
обработ
вначале
раза пор
над про
в перего
эфира на
3 мл 0,1
и титру
ствии д
берберин
вать воз
Тит
ного и

Ве
(крис
видно
приним
Ве
центно
вен; пр
кислот
Ве
тринте
лов;
невый

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Берберин представляет собой четвертичное основание и не может быть определен обычным методом нейтрализации. Поэтому рекомендуется осажждать берберин в виде пикролоната и определять его далее весовым способом [21]. 2,5 г корней барбариса исчерпывающе экстрагируют в аппарате Сокслета спиртом, упаривают спирт и растворяют остаток в 15 г воды. К раствору добавляют 10,0 мл 15-процентного раствора едкого натра и 60 г эфира, всыпают 1,0 г трагаканта и встряхивают смесь в течение 15 мин. Когда жидкость просветлеет, отфильтровывают 24 г прозрачного эфирного раствора (содержащего 1 г препарата) и обрабатывают его 0,1 н. раствором пикролоновой кислоты, отсасывают осадок через фильтровальный тигель, промывают 5 мл смеси из 1 части эфира и 2 частей спирта, высушивают и взвешивают. Найденный вес, умноженный на 56,1, дает процентное содержание берберина в анализируемом препарате.

Берберин как четвертичное основание не извлекается эфиром из аммиачного раствора. Однако показано [22], что четвертичные основания очень простым путем могут быть количественно превращены в третичные основания. В данном случае из берберина образуется дигидродезоксистерберин, который титруется обычным образом. Для определения содержания берберина дается следующий метод [23].

В круглодонную колбу вливают 1-процентный спиртовый раствор хлористоводородного берберина и добавляют к нему 5 мл разбавленной уксусной кислоты, 5 мл разбавленной серной кислоты и 1—2 г цинковой пыли. Раствор быстро обесцвечивается, после чего отгоняют спирт и иногда образующийся сложный эфир при осторожном нагревании на водяной бане. Горячий раствор фильтруют через вату в цилиндр с притертой пробкой, промывая колбочку вместе с оставшимся цинком, раздавленным палочкой, а также и ватный фильтр 4—5 раз по 5 мл воды, подкисленной серной кислотой. Фильтрат по охлаждении обрабатывают аммиаком до тех пор, пока не перейдет в раствор выпадающий вначале гидрат окиси цинка. После вторичного охлаждения извлекают два раза порциями эфира по 20 мл, отделяют эфирный раствор и высушивают его над прокаленным сульфатом натрия. Раствор отфильтровывают через вату в перегонную колбочку, промывают фильтр эфиром и отгоняют главную массу эфира на водяной бане, оставляя несколько миллилитров. К остатку приливают 3 мл 0,1 н. соляной кислоты, выпаривают, добавив 3 мл воды, остаток эфира и титруют избыток соляной кислоты 0,1 н. раствором едкого кали и присутствии диметилового желтого. 1 мл 0,1 н. раствора соответствует 0,03534 г берберина. Раствор берберина после восстановления необходимо анализировать возможно скорее, так как он может очень быстро снова окислиться.

Титрование в присутствии метилового красного и смеси метилового красного и метиленовой сини дает слишком низкие результаты.

ВЕРАТРИН

Вератрин представляет собой смесь двух алкалоидов: цевадина $C_{32}H_{49}O_9N$ (кристаллический) и вератридина $C_{36}H_{51}O_{11}N$ (аморфный), которые, как это видно по формулам, не являются изомерами; температура плавления вератрина принимается равной 205° .

Вератрин нерастворим в воде, 1 часть его растворяется в 4 частях 90-процентного спирта, в 2 частях хлороформа и 10 частях эфира; оптически неактивен; при действии спиртового раствора едкого кали распадается на тиглиновую кислоту $C_5H_8O_2$ и цевин $C_{27}H_{43}O_8N$.

Вератрин при действии спиртового раствора иода превращается в вератринтетраиодид, кристаллизующийся в виде красивых светлокрасных кристаллов; легко отщепляет иод и переходит в вератринтрииодид, темнокоричневый аморфный порошок, т. пл. $136—138^\circ$, и в моноиодид вератрина, тонкий

кристаллический порошок, т. пл. 212—214°. Хлораурат—блестящие иглы из спирта, т. пл. (безводного) 182° с разложением; двойная соль с хлоридом ртути, кристаллы из спирта, т. пл. 172° с разложением.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Концентрированная серная кислота, реактив Эрсмана, серномолибденовая кислота дают на холоду желтые растворы, при нагревании—фиолетово-красные, прибавление к сернокислому раствору спиртового раствора едкого кали изменяет окраску в коричневую, при прибавлении водного едкого кали раствор окрашивается сначала в коричнево-желтый и затем грязнофиолетовый цвет. Дымящая соляная кислота растворяет вератрин, причем появляется устойчивая красивая вишнево-красная окраска; предел чувствительности 0,2 мг. Концентрированная азотная кислота дает желтую окраску, серноводородная кислота дает сначала желтую окраску, затем вишнево-красную. С другими реактивами, содержащими серную кислоту, вератрин также дает окраски, но не всегда настолько же характерные, как в перечисленных выше случаях.

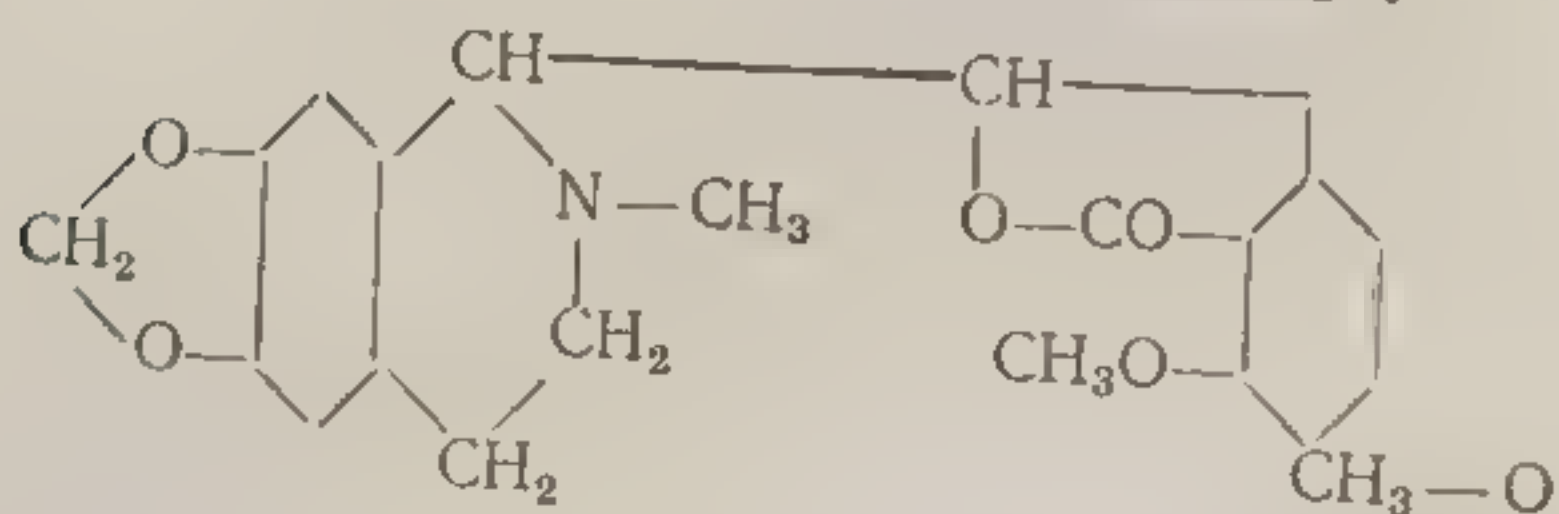
Вератрин осаждают иодид калия, фосформолибденовая кислота, реактив Майера, иодид калия-кадмия, бихромат калия, хромовая кислота, хлориды золота, платины и ртути и танин.

Реакция Витали. Раствор незначительного количества вератрина в дымящей азотной кислоте выпаривают на водяной бане; желтый остаток окрашивается при увлажнении спиртовым раствором едкого кали в красно-фиолетовый цвет с переходами до оранжево-красного и при нагревании пахнет наподобие кониина; этот запах появляется снова при повторном добавлении спиртового раствора едкого кали.

Данные об алкалоидах *Veratrum album*, протовератридине, гермерине, гермине, протовератрине, иервине, псевдоиервине и рубииервине, связанных до известной степени с вератрином, см. [61].

АЛКАЛОИДЫ ГИДРАСТИСА

ГИДРАСТИН $C_{21}H_{21}O_6N$



М. в. 383,38

Гидрастин кристаллизуется в виде больших ромбических призм (из спирта), т. пл. 132°, почти нерастворим в воде, легко растворяется в бензоле и хлороформе, трудно—в эфире и спирте. Имеет левое вращение $(\alpha)_D = -67,8^\circ$ (1,2759 г в 50 мл хлороформа при 17°); солянокислые растворы имеют правое вращение. $(\alpha)_D = +127,3^\circ$ (2,025 г в 50 мл водного раствора соляной кислоты).

Хлористоводородный гидрастин $C_{21}H_{21}O_6N \cdot HCl$, мелкокристаллический порошок. Пентаиодид иодистоводородного гидрастина $C_{21}H_{21}O_6N \cdot HI \cdot J_5$, темнокоричневый аморфный порошок; пикрат $C_{21}H_{21}O_6N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot H_2O$, желтые иглы.

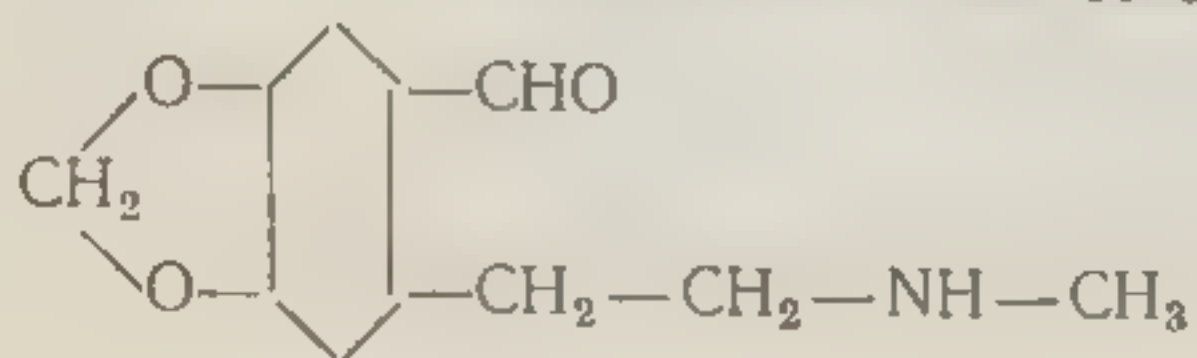
КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Концентрированная серная кислота не дает окраски; серномолибденовая кислота дает зеленую окраску, переходящую затем в коричневую; серноводородная кислота—светлокрасную, затем оранжево-красную; метаванадат аммония в дигидрате серной кислоты (1 : 200) дает сначала карминово-красную, затем красную и наконец желто-красную; серномолибденовая кислота—зеленую,

затем коричневую; серномышьяковая кислота при нагревании—красную окраску. Концентрированная азотная кислота дает устойчивую оранжево-желтую окраску; иодноватая кислота в присутствии серной кислоты—карминово-красную, затем кроваво-красную и оранжевую окраску.

а) К раствору гидрастина ■ разбавленной серной кислоте прибавляют каплю раствора перманганата калия; цвет последнего тотчас же исчезает и появляется синяя флуоресценция. Флуоресцирующее соединение нерастворимо в хлороформе. Реакция характерна для гидрастина ■ весьма чувствительна. Следует избегать избытка перманганата.

б) Раствор гидрастина в серной кислоте окрашивается от добавления следов двуокиси марганца сначала в желтый, затем ■ вишнево-красный и наконец в карминово-красный цвет.

ГИДРАСТИНИН $C_{11}H_{13}O_3N$ 

М. в. 207,22

Гидрастинин получается наряду с опиановой кислотой при окислении гидрастина. Он кристаллизуется из лигроина в виде маленьких блестящих кристаллов, т. пл. 116—117°; трудно растворим даже ■ горячей воде, хорошо растворяется в эфире и спирте.

Хлористоводородный гидрастинин $C_{11}H_{13}O_3N \cdot HCl$, иглы, легко растворимые в воде; кислый сернокислый гидрастинин $C_{11}H_{13}O_3N \cdot H_2SO_4$, кристаллы желтого цвета с зеленой флуоресценцией.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Гидрастинин показывает ■ сернокислом растворе сине-зеленую флуоресценцию; с серномышьяковой кислотой —сине-зеленую флуоресценцию, при нагревании—вишнево-красную окраску. Реактив Несслера дает с раствором хлористоводородного гидрастинина черный осадок; раствор бихромата калия—желтый осадок, растворяющийся при нагревании и выпадающий снова после охлаждения в виде желтовато-красных игольчатых кристаллов. Хлорид платины дает желтый осадок, который растворяется при нагревании после разбавления водой и по охлаждении выкристаллизовывается в виде желто-красных игл.

Небольшое количество хлористоводородного гидрастинина растирают с феррицианидом калия и добавляют немного воды; образуется красно-зеленый осадок, обладающий исключительным дихроизмом. Кристаллы, рассматриваемые сверху на стеклянной пластинке, окрашены в зависимости от поворота в светло- или темнозеленый цвет с красновато-зеленым и оранжево-красным блеском. Ферроцианид калия дает кристаллический осадок характерной формы с перламутровым блеском.

АЛКАЛОИДЫ И ПЕКАКУАНЫ

ЭМЕТИН $C_{30}H_{40}O_5N_2$

Эметин представляет собой белую, часто спекшуюся массу, которая легко рассыпается при раздавливании, образуя белый порошок; т. пл. 74°. Эметин хорошо растворяется в эфире, спирте, ацетоне, хлороформе и горячем бензоле, незначительно растворим в холодном бензине и петролейном эфире, почти нерастворим в холодной воде и умеренно—в воде, содержащей аммиак; плохо растворяется в разбавленных растворах едкого кали или натра и может быть

из таких растворов извлечен эфиром или хлороформом. Растворы эметина окрашиваются на свету в желтый цвет, особенно быстро на прямом солнечном свету.

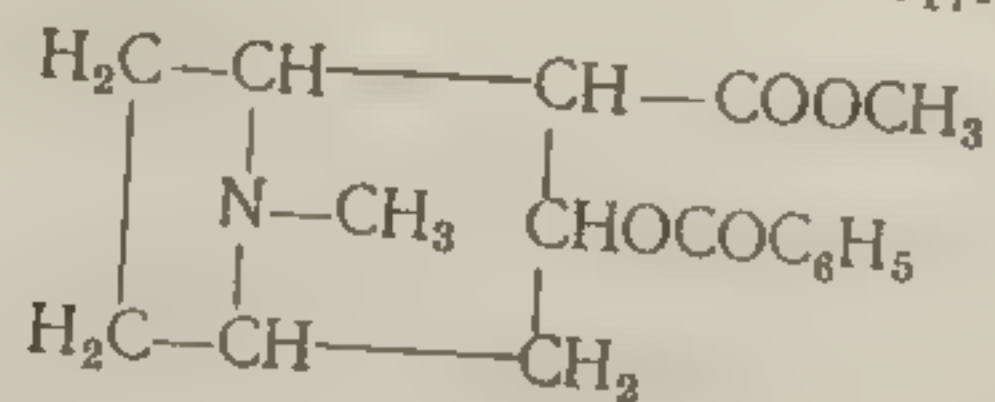
Хлористоводородный эметин $C_{30}H_{40}N_2O_5 \cdot 2HCl \cdot 5H_2O$, белый кристаллический порошок с горьким вкусом, на свету окрашивается в желтоватый цвет, легко растворяется в воде и спирте. Водные растворы не изменяют цвета лакмусовой бумажки или вызывают лишь слабое покраснение.

Бромистоводородный эметин $C_{30}H_{40}N_2O_5 \cdot 2HBr \cdot 4H_2O$, белые иголки, легко теряет кристаллизационную воду при хранении в эксикаторе и снова поглощает ее из влажного воздуха; имеет правое вращение $(\alpha)_D^{21} = +9,3^\circ$, очень легко растворим в воде, трудно—в холодном спирте. Иодистоводородный эметин $C_{30}H_{40}N_2O_5 \cdot 2HI \cdot 3H_2O$, белые иголки, трудно растворим в горячей воде, почти нерастворим—в холодной. Азотнокислый эметин $C_{30}H_{40}N_2O_5 \cdot 2HNO_3 \cdot 4H_2O$, нежные тонкие, концентрически сгруппированные иголки, легко растворим в горячей, несколько меньше—в холодной воде, хорошо растворяется в спирте. Оксалат $C_{30}H_{40}N_2O_5 \cdot C_2H_2O_4$, белый сильно гигроскопичный порошок, легко растворимый в воде и спирте. Хлороплатинат $C_{30}H_{40}N_2O_5 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 \cdot 3H_2O$, бледножелтый кристаллический осадок, почти нерастворимый в воде.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

0,01 г хлористоводородного эметина дает с 1 мл концентрированной серной кислоты бесцветный раствор, самое большее слегка желтоватый; после добавления капли азотной кислоты появляется красно-коричневая окраска. Серномолибденовая кислота дает сначала бесцветный раствор, который через несколько минут окрашивается в зеленый цвет; прибавление серномолибденовой кислоты к бесцветному раствору эметина в серной кислоте вызывает появление устойчивой изумрудно-зеленой окраски; раствор хлорида железа (III) в серной кислоте дает желто-зеленую окраску; формальдегид—серная кислота—зеленую; раствор перекиси водорода—серная кислота—темную оранжево-красную; серноселеновая кислота—зеленую, переходящую после добавления воды в фиолетовую; иодноватая и серная кислоты—оранжевую (до красно-фиолетовой); концентрированная азотная кислота—оранжево-желтую. Свежеприготовленный раствор хлорной извести окрашивает солянокислый или уксуснокислый раствор эметина сначала в светложелтый, затем в темножелтый цвет.

КОКАИН $C_{17}H_{21}O_4N$



М. в. 303,34

l-Кокаин кристаллизуется в виде четырех- и шестигранных призм; т. пл. 98° , трудно растворим в воде, легко—в спирте и эфире. Водные растворы кокаина имеют щелочную реакцию и обладают горьким вкусом; кокаин имеет левое вращение $[\alpha]_D^{20} = -16,3^\circ$ в хлороформе.

Хлористоводородный кокаин $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HCl$, бесцветные прозрачные кристаллы, без запаха, т. пл. 187° , легко растворяется в воде и спирте, водные растворы имеют нейтральную реакцию; они обладают горьким вкусом и вызывают на языке временную потерю чувствительности. Азотнокислый кокаин $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HNO_3$, хлораурат $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, светложелтый осадок, легко выделяющий металлическое золото, двойная соль с хлоридом ртути $(C_{17}H_{21}O_4N \cdot HCl) \cdot HgCl_2$, т. пл. $122,5-125^\circ$, довольно трудно растворима в воде.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Реакция с серной кислотой. Концентрированная серная кислота с кокаином окраски не дает; при нагревании происходит расщепление и образование эконоина, бензойной кислоты и метилового спирта. Бензойная кислота отделяется сублимацией или кристаллизацией при охлаждении после добавления воды.

Реакция с азотной кислотой. Концентрированная азотная кислота с кокаином окраски не дает; после выпаривания раствора и добавления спиртового раствора едкого кали на холоду раствор остается бесцветным, но при нагревании на водяной бане появляется фиолетовая окраска.

Реакция с хромовой кислотой. 0,05 г хлористоводородного кокаина растворяют в 5 мл воды и обрабатывают 5 каплями 5-процентного раствора хромовой кислоты; падение каждой капли вызывает быстро исчезающее помутнение; после добавления 1 мл концентрированной соляной кислоты появляется аморфный оранжево-желтый осадок.

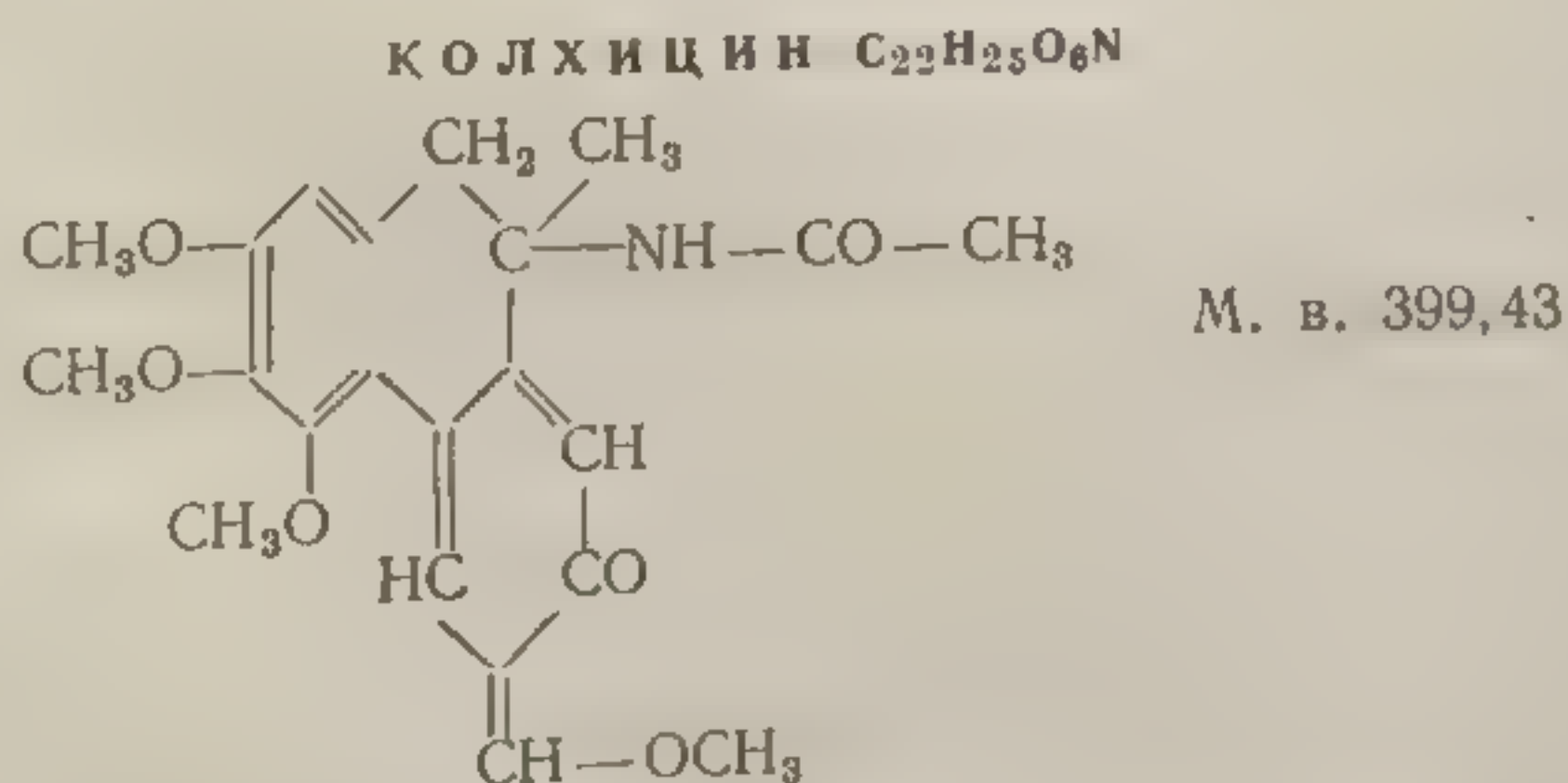
Реакция с иодом. Раствор иода дает коричневый осадок.

Реакция с перманганатом калия. 0,05 г хлористоводородного кокаина растворяют в 2,5 мл воды и добавляют 2 капли 1-процентного водного раствора перманганата калия; выпадают кристаллы, окрашенные в фиолетовый цвет.

Критическое изучение методов определения алкалоидов в листьях кока см. [30].

Открытие в кокаине других алкалоидов кока. 0,025 г испытуемого хлористоводородного или азотнокислого кокаина растворяют в 20 мл воды и смешивают, избегая встряхивания, с 0,5 мл раствора аммиака, приготовленного из 1 части 10-процентного аммиака и 9 частей воды. При спокойном стоянии в течение часа не должно появляться мути, в противном случае в препарате присутствуют посторонние основания. Если теперь потереть стенки сосуда стеклянной палочкой, по временам встряхивая, то кокаин должен осесть в виде кристаллических хлопьев, а раствор снова стать совершенно прозрачным.

Открытие кокаина в присутствии новокаина [31]. Небольшое количество пробы обрабатывают примерно 2-процентным раствором роданида кобальта. И кокаин и новокаин дают при этом синий хлопьевидный осадок, но в присутствии новокаина после добавления смеси хлорида олова (II)—соляной кислоты осадок исчезает и раствор окрашивается в розовый цвет. В присутствии одного кокаина никаких изменений не происходит. Присутствие кодеина и героина мешает реакции.

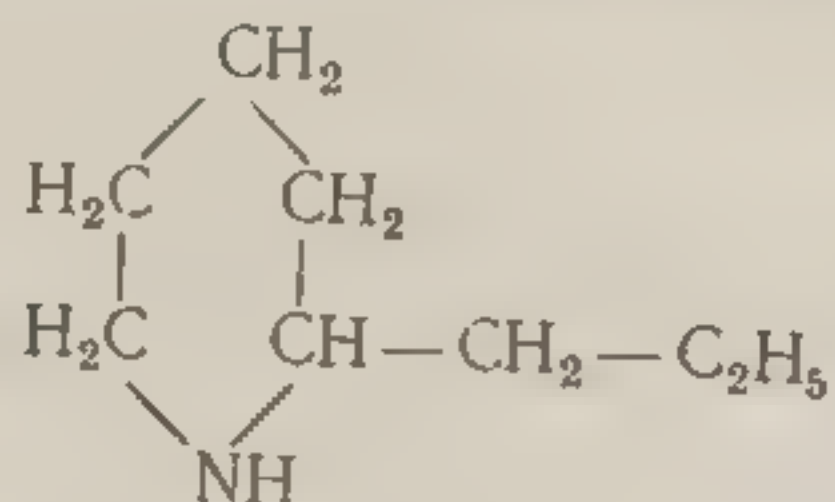


Приведенная здесь формула колхицина, предложенная Виндаусом, не является строго установленной. О строении колхицина см. [32]. Колхицин представляет собой аморфный желтый порошок, очень легко растворяющийся в холодной воде, спирте и хлороформе, менее растворим в горячей воде и в теплом бензоле, имеет приятный горьковатый вкус, т. пл. 143—147° (не резкая). Колхицин дает с хлороформом кристаллическое соединение состава $C_{22}H_{25}O_6N \cdot 2CHCl_3$, кристаллизующееся в виде окрашенных в слабый желтый цвет игольчатых кристаллов; теряет при стоянии хлороформ, причем снова становится аморфным.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Концентрированная серная кислота растворяет колхицин, причем появляется желтая окраска, переходящая при нагревании в красную; реактив Эрмана и серномолибденовая кислота дают желтую окраску; концентрированная азотная кислота ($d=1,38-1,40$) окрашивается в фиолетовый, затем коричнево-красный цвет; после добавления воды появляется светложелтая и после добавления избытка раствора щелочи—оранжево-красная окраска. Дымящая соляная кислота в присутствии небольших количеств хлорида железа (III) дает грязную черно-зеленую окраску, изменяющуюся при встряхивании с хлороформом в гранатово-красную с переходом до желто-коричневой. Прибавление к водному раствору колхицина хлористоводородного гидроксиламина и едкого натра вызывает постепенное появление (более быстро при нагревании) оранжевой окраски.

Иод в иодиде калия, реактив Драгендорфа, фосформолибденовая кислота, хлорное золото и танин осаждают колхицин из растворов.

Кониин $C_8H_{17}N$ 

М. в. 127,22

Кониин—бесцветная жидкость, т. кип. $165,7-165,8^\circ$. При охлаждении застывает в кристаллическую массу, которая плавится при -2° ; $d^{20}_D = 0,8440$; $n^{20}_D = 1,4505$; $[\alpha]^{18}_D = +15,7^\circ$.

Кониин плохо растворяется в воде, но в нем может раствориться около 28% воды; имеет щелочную реакцию, летуч с водяным паром. В чистом состоянии кониин почти не имеет запаха, при хранении на воздухе окисляется, причем окрашивается в коричневый цвет и приобретает характерный запах мышинной мочи.

Бромистоводородная соль $C_8H_{17}N \cdot HBr$, блестящие ромбические прозрачные кристаллы, т. пл. 211° . Хлористоводородная соль $C_8H_{17}N \cdot HCl$, устойчивые на воздухе белые иглы, т. пл. 220° , растворяется в 2 частях воды, легко—в спирте.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Концентрированная серная кислота, реактив Эрмана, сернованадиевая кислота, серноселеновая кислота не дают окраски; серномолибденовая кислота дает сначала бесцветный, затем постепенно желтеющий раствор; хлорид сурьмы (III) дает зеленую окраску.

Раствор иода в иодиде калия дает аморфный осадок, реактив Майера дает в солянокислом растворе белый аморфный осадок; фосформолибденовая кислота и фосфорновольфрамовая кислота—кристаллические осадки, кремневольфрамовая кислота, иодид калия-кадмия из нейтральных или кислых растворов—также кристаллические осадки, роданид калия-платины образует с растворами солей кониина красный маслянистый осадок, пикролоновая кислота—кристаллический осадок, танин и трихлоруксусная кислота—аморфные осадки.

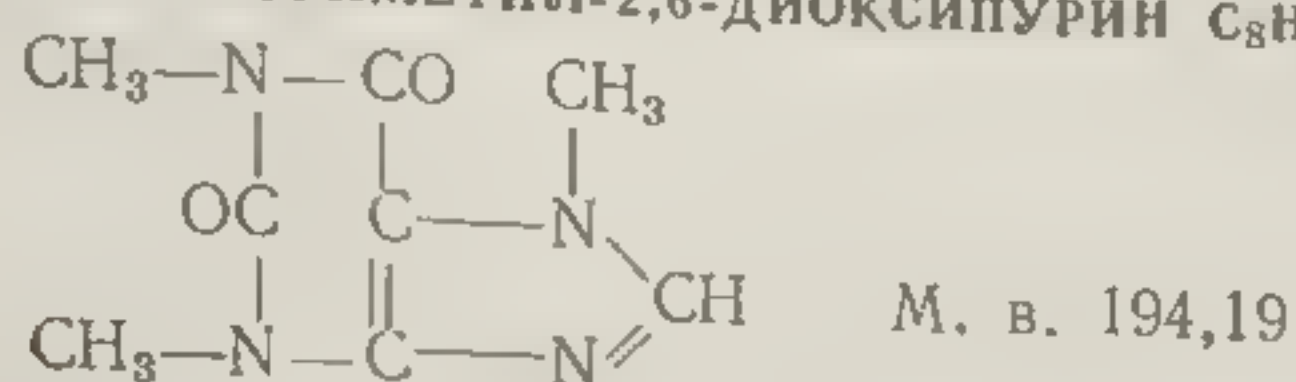
Водный раствор кониина дает с разбавленным раствором нитропруссиды натрия малиновую окраску, постепенно желтеющую. При нагревании красная окраска исчезает, но вновь появляется после охлаждения.

Спиртовый раствор кониина обрабатывают несколькими каплями сероуглерода и добавляют несколько капель водного раствора сульфата меди.

В зависимости от концентрации кониина появляется желтая окраска или желтый (до коричневого) осадок. Избыток сероуглерода не мешает реакции, так как в этих условиях сам он окраски не дает.

АЛКАЛОИДЫ КОФЕ, ЧАЯ И КАКАО

КОФЕИН. 1,3,7-ТРИМЕТИЛ-2,6-ДИОКСИПУРИН $C_8H_{10}O_2N_4$



М. в. 194,19

Кофеин кристаллизуется с 1 молекулой воды в виде игл, отливающих шелковистым блеском; кристаллы на воздухе выветриваются и при 100° становятся безводными; кофеин не имеет запаха, обладает горьким вкусом; сублимируется без разложения при 180° ; т. пл. $234,5^\circ$. Кофеин трудно растворим в холодной воде, легко—в хлороформе, бензоле и сероуглероде. Не дает щелочной реакции, но образует с кислотами соли, сильно гидролизованные в водных растворах. Хлористоводородный кофеин $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot \text{HCl}$, моноклинные кристаллы. При пропускании тока сухого хлористого водорода через разбавленный раствор кофеина и брома в хлороформе выпадает пербромид хлористоводородного кофеина $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot \text{HCl} \cdot \text{Br}_4$ в виде микроскопических мелких красных кристаллов, т. пл. 149° ; пербромид бромистоводородного кофеина кристаллизуется в виде мелких оранжево-красных призм, т. пл. 170° ; периодид иодистоводородного кофеина выпадает в виде фиолетово-синего осадка при действии на раствор кофеина раствора иода в иодиде калия в присутствии небольшого количества серной кислоты, т. пл. 215° ; периодид растворяется в хлороформе, бензоле, сероуглероде и разлагается спиртом. Хлороплатинат $(C_8H_{10}N_4O_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, мелкие, окрашенные в оранжевый цвет кристаллы.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Концентрированная серная кислота, концентрированная азотная кислота, реактив Эрדмана, серномолибденовая кислота, сернованадиевая кислота и серноселеновая кислота с кофеином окрасок не дают. Кофеин не осаждается ни реактивом Майера, ни иодидом калия-кадмия, ни пикриновой кислотой, но дает осадки в неслишком разбавленных растворах с фосфорновольфрамовой кислотой, фосформолибденовой кислотой и реактивом Драгендорфа.

После выпаривания бесцветного азотнокислого раствора кофеина остается желтое пятно, окрашивающееся при действии паров аммиака в пурпурный цвет вследствие образования аммониевой соли амалиновой кислоты (тетраметилаллоксантин).

Подобная окраска появляется и в том случае, если кофеин обработать хлорной водой или 0,01 г кофеина, выпарить на водяной бане с 10 каплями 5-процентного раствора перекиси водорода и с 1 каплей 25-процентной соляной кислоты и увлажнить тотчас же остаток небольшим количеством водного раствора аммиака.

Открытие алкалоидов группы кофеина. Если же к сухому остатку (см. выше) добавить 3—5 капель воды, около 0,01 г морфина или кодеина и в заключение 0,5 мл концентрированной серной кислоты, то появляется следующая окраска [33]: а) с морфином при наличии кофеина—луково-розовая; теофило-окраска [33]: а) с морфином при наличии кофеина—луково-розовая; теобромина—цвета персиковых блин—розовая с оттенком цветов персика; теобромина—цвета персиковых блин—розовая с оттенком цветов персика; б) с кофеином при цветах, быстро переходящая в светлую вишнево-красную; б) с кофеином при

* Названные здесь вещества в точном смысле слова нельзя считать алкалоидами; они принадлежат к группе пуринов.

наличии кофеина или теофиллина—васильково-синяя, быстро переходящая в лазурную; теобромина—сине-фиолетовая.

Об открытии кофеина в настоях кофе или чая см. [34].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

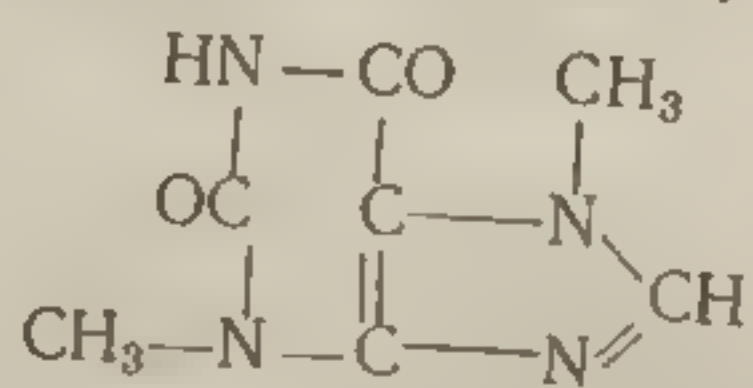
Кофеин дает в кислых растворах с иод-иодидом калия трудно растворимый периодид $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot HJ \cdot J_4$. Кофеин осаждают избытком 0,1 н. раствора иода и оттитровывают неизрасходованный иод. Осадок перед титрованием необходимо удалять фильтрованием, так как он также реагирует с тиосульфатом.

Пример. Анализ цитрата кофеина. Около 0,2 г цитрата кофеина (точная навеска) растворяют в 20 мл воды в мерной колбе емкостью 100 мл и подкисляют 5 мл разбавленной серной кислоты. Затем вливают 50 мл 0,1 н. раствора иода и доливают водой до метки. После короткого перемешивания отфильтровывают раствор через складчатый фильтр, отбрасывая первые 30 мл фильтрата. Следующие 50 мл титруют 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 0,00485 г кофеина.

Определение кофеина в кофе. 20,0 г молотого сырого кофе перемешивают в фарфоровой чашке с 10 мл 10-процентного аммиака и оставляют на 2 часа, по временам перемешивая. Затем смешивают с 20—30 г кварцевого порошка, переносят все количественно в прибор для экстракции и извлекают в течение 3 час. четыреххлористым углеродом. К экстракту прибавляют 1,0 г твердого парафина, отгоняют четыреххлористый углерод, извлекают остаток один раз 50 мл и три раза по 25 мл кипящей воды. Охлажденную водную вытяжку фильтруют через влажный фильтр, стараясь, чтобы ни одна частица парафина не попала на фильтр. Фильтр промывают горячей водой и фильтрат после охлаждения обрабатывают 10 мл 1-процентного раствора перманганата калия. Через 15 мин. осаждают марганец, добавив 3-процентный раствор перекиси водорода, содержащей 1% уксусной кислоты. Смесь нагревают в течение 15 мин. на водяной бане, фильтруют, промывая фильтр горячей водой. Фильтрат выпаривают в чашке на водяной бане, остаток высушивают в обогреваемом паром сушильном шкафу в течение 30 мин. и извлекают кофеин из остатка хлороформом. Хлороформный раствор фильтруют, упаривают во взвешенной чашке, высушивают остаток кофеина в течение 30 мин. также в обогреваемом паром сушильном шкафу и взвешивают. Чистота полученного кофеина проверяется по содержанию в остатке азота, определяемого методом Кьельдаля. Найденное количество азота, умноженное на 3,464, отвечает содержанию кофеина.

ТЕОБРОМИН, 3,7-ДИМЕТИЛ-2,6-ДИОКСИПУРИН $C_7H_8O_2N_4$



М. в. 180,16

Теобромин кристаллизуется в виде маленьких ромбических призм, сублимирующихся без разложения и без предварительного плавления при температуре около 290° ; легко растворяется в горячей воде и спирте, но почти нерастворим при комнатной температуре в эфире, петролейном эфире и четыреххлористом углероде; дает с кислотами хорошо кристаллизующиеся соли; нерастворим в растворах карбоната натрия, фосфатов щелочей и бората натрия, но растворяется в разбавленном силикате натрия и нейтральных растворах фосфатов.

Хлористоводородный теобромин $C_7H_8O_2N_4 \cdot HCl$ кристаллизуется в виде игл, бромистоводородный теобромин $C_7H_8O_2N_4 \cdot HBr \cdot H_2O$, кристаллизуется в виде бесцветных игольчатых кристаллов; с иодистым водородом и иодом

теобромин образует иодид иодистого теобромина $C_7H_8O_2N_4 \cdot HI \cdot J_2$, блестящие черные призмы, разлагающиеся даже при действии спирта. Из аммиачного раствора теобромина нитрат серебра осаждает серебряную соль в виде ступенчатого осадка. Бариева соль теобромина $(C_7H_7O_2N_4)_2Ba$, бесцветные, игольчатые кристаллы, трудно растворимые в воде.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Концентрированная серная кислота, концентрированная азотная кислота, серномолибденовая кислота, реактив Эрдмана, сернованадиевая кислота с теобромином окрасок не дают.

Иод-иодид калия осаждает из сернокислого раствора иодистоводородный периодид; фосфорносурьмяная и пикриновая кислоты теобромина не осаждают.

Открытие теобромина в виде серебряной соли [35]. Из 0,05 г теобромина, 3 мл воды и 6 мл едкого натра готовят при длительном стоянии прозрачный раствор. Добавляют 1 мл раствора аммиака и 10-процентный раствор нитрата серебра и хорошо перемешивают встряхиванием. При этом образуется студенистая масса, пронизанная пузырьками воздуха, расплавляющаяся при нагревании на водяной бане до 80° и снова застывающая при охлаждении. Более сильное нагревание, а также интенсивное освещение во время реакции приводят к образованию опалесцирующего или окрашенного продукта. Эта реакция характерна для теобромина (кофеин не дает ее) и позволяет обнаружить даже 0,01 г теобромина.

Теобромин подобно кофеину дает реакцию амалиновой кислоты, но в данном случае появление пурпурной окраски зависит от образования аммонийной соли диметилаллоксантина [33].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Теобромин в кислых растворах образует при действии растворов иода трудно растворимый периодид и поэтому может быть определен подобно кофеину.

Пример: теоброминсалицилат натрия. Около 0,3 г вещества растворяют в 10 мл воды в мерной колбе емкостью 100 мл и подкисляют 1 мл уксусной кислоты. Добавляют 50 мл 0,1 н. раствора иода, 5 г хлорида натрия и 5 мл разбавленной соляной кислоты, после чего смесь оставляют стоять в течение часа и затем доливают до метки водой. В дальнейшем поступают так, как указано при определении кофеина.

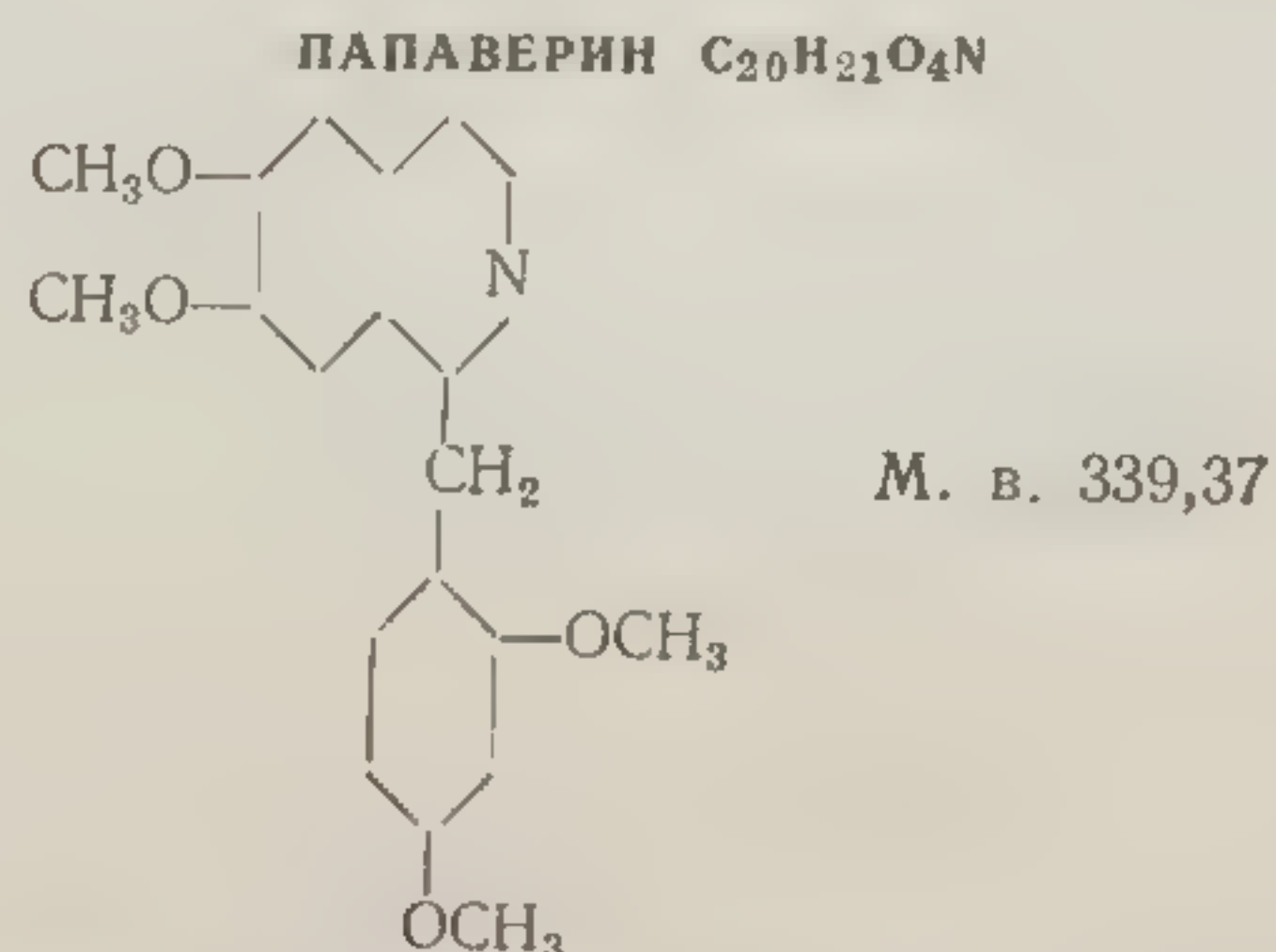
1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 0,0045 г теобромина.

Определение теобромина методом нейтрализации в фармацевтических препаратах см. [36].

Определение содержания теобромина в порошке какао. 6 г порошка какао кипятят в тарированной колбе емкостью 1 л с обратным холодильником в течение 30 мин., добавив 200 г смеси из 197 г воды и 3 г разбавленной серной кислоты (1 : 4). Затем вносят взвесь из 8 г прокаленной окиси магния в 400 мл воды и снова кипятят в течение часа. По охлаждении разбавляют водой до 600 г и после быстрого отстаивания отфильтровывают 500 г, отвечающие 5 г какао. Фильтрат выпаривают на водяной бане до получения густого экстракта, растирают с небольшим количеством воды и переносят при помощи 25 мл воды в перфоратор, где извлекают в течение 6—10 час. хлороформом. Остаток оснований после отгонки хлороформа высушивают и взвешивают. Если этот остаток сильно загрязнен экстрактивными веществами, то его нагревают с небольшим количеством воды, удаляют воду после 0,5-часового стояния при помощи полосок фильтровальной бумаги и взвешивают остаток после высушивания. Выделение в большинстве случаев не количественное.

АЛКАЛОИДЫ ОПИУМА

Подробные данные об алкалоидах опиума, об их химических свойствах, качественном открытии, количественном определении можно найти в опубликованной недавно монографии по этому вопросу [37]. Все методы анализа, приведенные в этой книге, были подвергнуты одним из авторов критическому изучению и даже переработаны; это внесло большую ясность в часто противоречивые результаты, опубликованные в обширной литературе по данному вопросу.



Папаверин кристаллизуется в виде призм (спирт + эфир), т. пл. 147° ; почти совсем нерастворим в воде, легко растворяется в горячем спирте и хлороформе, плохо — в холодном спирте и эфире; 100 частей четыреххлористого углерода растворяют 0,203 части папаверина. Папаверин оптически неактивен.

Хлористоводородный папаверин $C_{20}H_{21}O_4N \cdot HCl$, крупные ромбические призмы из спирта или воды или белый кристаллический порошок без запаха, с слабым горьковатым вкусом и жгучим привкусом. 1 часть папаверина медленно растворяется в 40 частях воды; в спирте (90-процентном) трудно растворим даже при нагревании. Растворы окрашивают лакмусовую бумагу в красный цвет; т. пл. около 210° . Азотнокислая соль $C_{20}H_{21}O_4N \cdot HNO_3$, бесцветная смола, постепенно кристаллизующаяся, легко растворима в теплой воде. Кислый оксалат $C_{20}H_{21}O_4N \cdot C_2H_2O_4$, призмы, трудно растворим в холодном спирте. Хлороплатинат $(C_{20}H_{21}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4$, т. пл. 196° ; пикрат $C_{20}H_{21}O_4N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, желтые таблички из спирта, т. пл. 220° . Пикролонат — бледножелтый осадок или белые, тонкие как волос, иглы (из спирта), т. пл. 220° , в спирте растворяется с большим трудом.

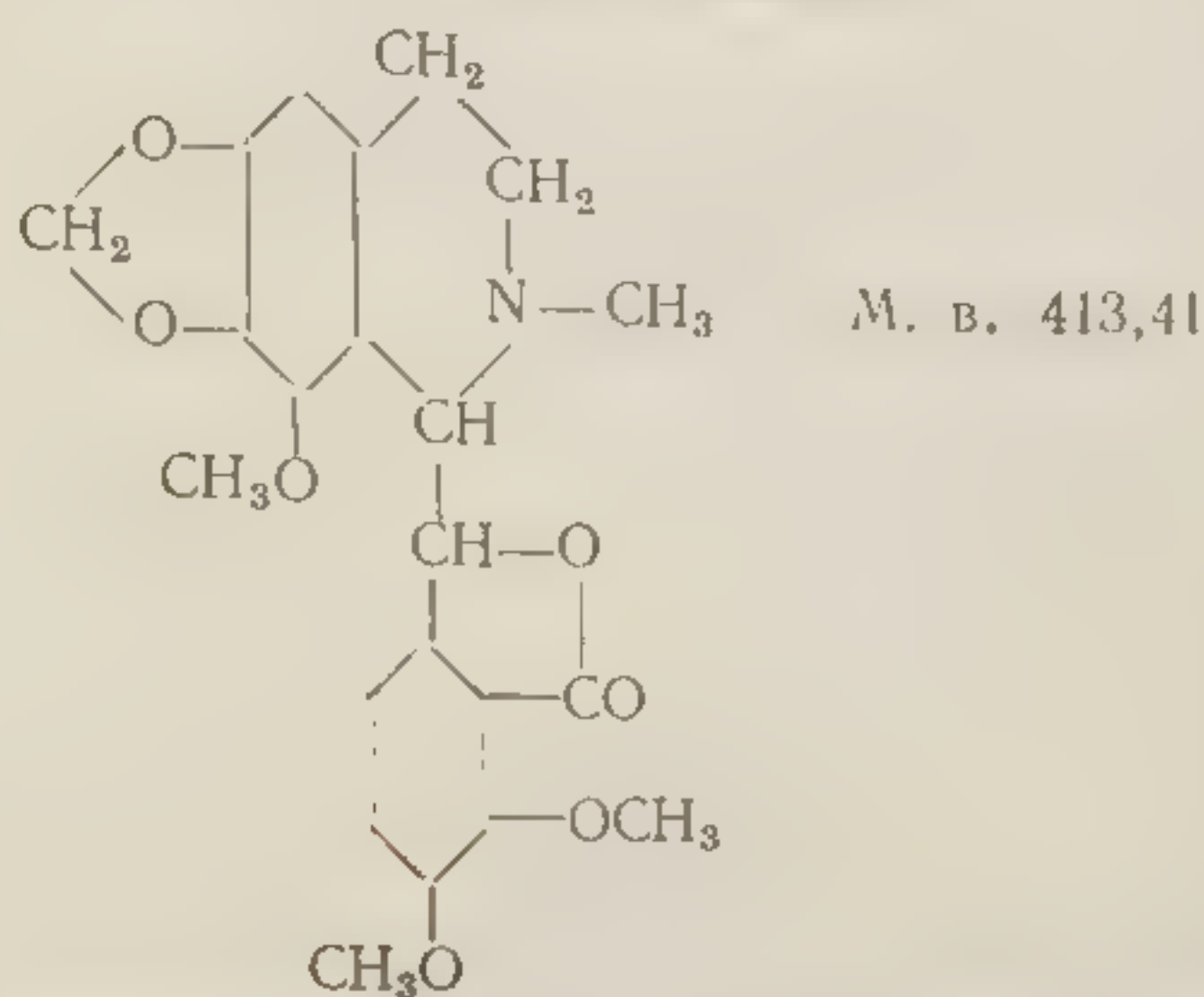
КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Концентрированная серная кислота дает с папаверином бесцветный раствор, который при длительном стоянии или нагревании становится фиолетовым. Бесцветный раствор в серной кислоте окрашивается после добавления водного или спиртового раствора едкого кали в быстро исчезающий фиолетовый цвет. Реактив Эрдмана дает слабое желтоватое окрашивание. Серномолибденовая кислота дает на холоду зеленую окраску, изменяющуюся при нагревании в фиолетовую; сернованадиевая кислота дает сине-зеленый раствор, изменяющийся в синий.

Смесь формалин — серная кислота дает виннокрасную окраску, постепенно изменяющуюся в желтую, грязную коричнево-красную и наконец в яркую оранжевую. В присутствии феррицианида калия появляется синяя окраска, переходящая последовательно в фиолетовую, зеленую, грязную коричнево-желтую. Подобная окраска наблюдается и в том случае, если феррицианид калия заменить окисью церия, перманганатом калия или фосформолибденовой кислотой. Папаверин нагревают в фарфоровой чашке с несколькими каплями серной кислоты до полного растворения и добавляют небольшой кусочек арсената

натрия; раствор при наклонении чашки становится виннокрасным и, как только начнут выделяться пары серной кислоты, становится темным сине-фиолетовым. Вода, добавленная после охлаждения, обесцвечивает раствор. Папаверин дает осадки с раствором иода ■ иодиде калия, пикриновой кислотой ■ иодидом калия-кадмия. Эти осадки выпадают в аморфном виде, но через некоторое время кристаллизуются ■ в виде тонких длинных игл.

Описание очень чувствительного метода открытия папаверина ■ присутствии других алкалоидов см. [38]. О модификации этого метода см. [39].

НАРКОТИН $C_{22}H_{23}O_7N$ 

Наркотин кристаллизуется из горячего спирта ■ в виде длинных плоских игл, т. пл. 176° , нерастворим в воде, трудно растворим в эфире и амиловом спирте, легче—в бензоле, легко растворяется ■ бензине, хлороформе, уксусном эфире, ацетоне и сероуглероде. В нейтральных растворах вращает влево; в кислых растворах—вправо, удельное вращение в хлороформе $[\alpha]_D^{20} = -198^\circ$, ■ в кислом спиртовом растворе— $+104,54^\circ$.

Наркотин—слабое основание и выделяется из солей при действии ацетата натрия.

Хлористоводородный наркотин $C_{22}H_{23}O_7N \cdot HCl$, кристаллическая лучистая масса, после перекристаллизации из горячей воды выделяется ■ в виде основной хлористоводородной соли $(C_{22}H_{23}O_7N)_2 \cdot HCl$.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

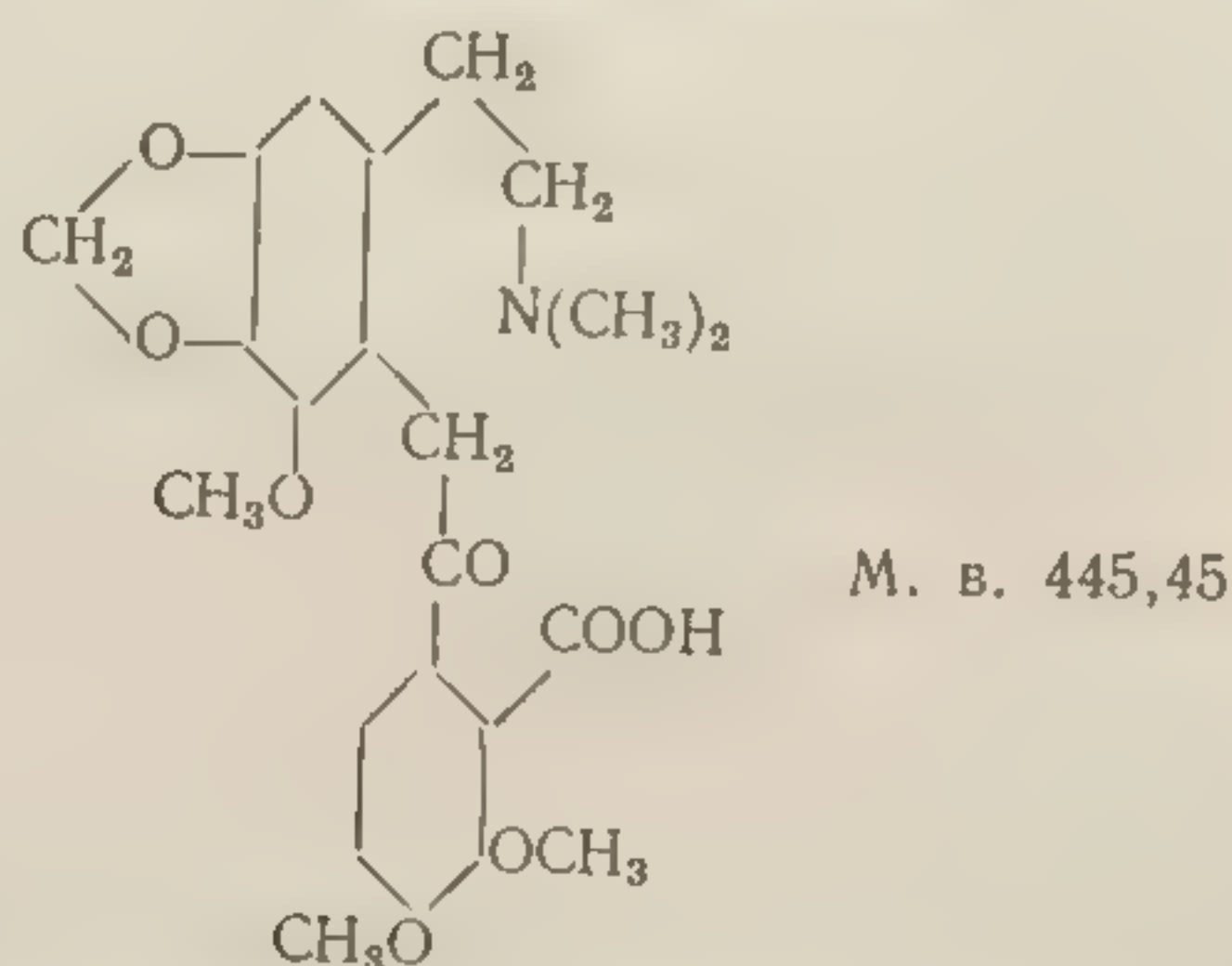
В концентрированной серной кислоте наркотин растворяется с зелено-желтой окраской, изменяющейся в красновато-желтую и через несколько дней в вишнево-красную; красновато-желтый раствор при нагревании становится яркокрасным и затем грязным красно-фиолетовым. Реактив Эрмана постепенно дает красную окраску, серномолибденовая кислота—зеленую, тот же реактив, но более концентрированный (0,05 г молибдата аммония в 1 мл концентрированной серной кислоты)—зеленую, изменяющуюся затем в вишнево-красную и синеющую по краям. Сахар—серная кислота при нагревании дает сначала зеленовато-желтую, затем коричневую ■ наконец чисто фиолетовую окраску; формальдегид—серная кислота на холоду—сине-фиолетовую окраску, затем цвета сепии, красновато-желтую, яркую желтую, светложелтую и в заключение—крово-красную; этот же реактив при нагревании до 100° дает окраску цвета винных дрожжей, затем желтую, светложелтую и наконец крово-красную, при длительном нагревании на водяной бане—карминово-красную.

Сернованадиевая кислота дает киноварно-красную, затем карминово-красную окраску.

Если к окрашенному ■ фиолетовый цвет раствору наркотина в серной кислоте прибавить спиртового раствора едкого кали, то появляется красивая оранжево-красная окраска, изменяющаяся в желтую после добавления воды; с водным раствором щелочи раствор окрашивается в желтый цвет, подобный гуммигуту.

Если к фиолетовому подогретому раствору наркотина в серной кислоте добавить несколько крупинок нитрита натрия, появляется красивая вишнево-красная окраска.

Подкисленный раствор соли наркотина дает осадки при действии раствора иода в иодиде калия, фосфорномолибденовой кислоты, реактивов Майера и Драгендорфа.

НАРЦЕИН $C_{23}H_{27}O_8N$ 

Нарцеин кристаллизуется с 3 молекулами воды в виде игл или призм, т. пл. 170° ; теряет 2 молекулы воды при 100° и третью только при $140-145^{\circ}$; безводный нарцеин гигроскопичен. Он трудно растворяется ■ холодной воде и холодном спирте и легче—при нагревании; трудно растворим ■ хлороформе и амиловом спирте, нерастворим в бензоле, эфире и петролейном эфире. 100 частей четыреххлористого углерода растворяют 0,011 части нарцеина. Из кислых и щелочных растворов нарцеин частично извлекается хлороформом и амиловым спиртом.

Хлористоводородный нарцеин $C_{23}H_{27}O_8N \cdot HCl$ кристаллизуется из холодного водного раствора с 5,5 молекулы воды, из теплых растворов с 3 молекулами; сернокислый нарцеин $C_{23}H_{27}O_8N \cdot H_2SO_4$, из горячей разбавленной серной кислоты кристаллизуется ■ виде тонких иголочек.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

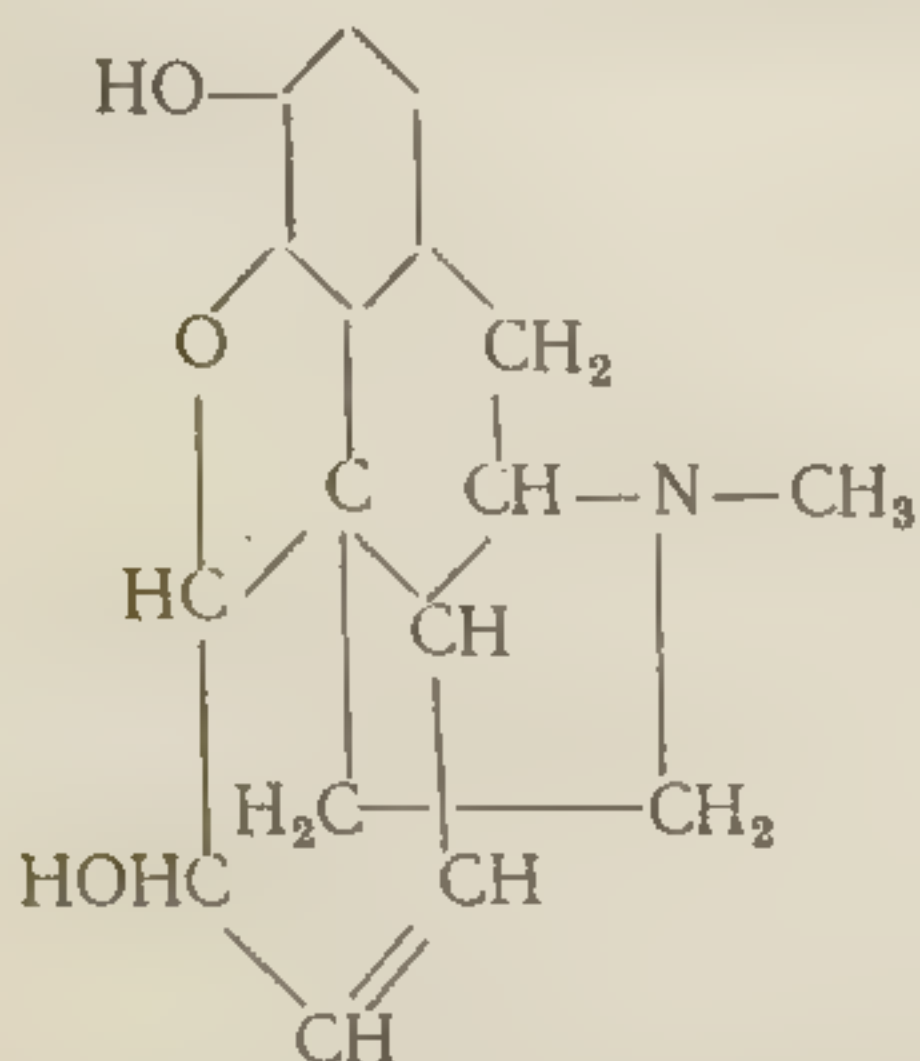
Концентрированная серная кислота дает с нарцеином серовато-коричневый раствор, изменяющийся при нагревании в кроваво-красный и после добавления спиртового или водного раствора едкого кали—в светлокрасный; реактив Эрдмана дает желтую, коричнево-желтую и при нагревании темно-оранжевую окраску; серномолибденовая кислота—коричнево-зеленую, при нагревании—вишнево-красную, которая при неслишком малых количествах нарцеина после охлаждения начинает от краев изменяться в васильково-синюю; серно-ванадиевая кислота—фиолетовую (до оранжевой); серномышьяковая кислота на холоду—шафраново-желтую, темную красновато-желтую, при нагревании—коричневато-красную, после добавления соляной кислоты—кроваво-красную; смесь серной кислоты с нитритом натрия дает сначала грязноватую коричнево-зеленую окраску, затем светлосинюю с более темными краями, при умеренном нагревании появляется красивая сине-фиолетовая окраска. Кроме того, цветные реакции с нарцеином дают: резорцин—серная кислота, таннин—серная кислота, гваякол—серная кислота, селенистая кислота—

серная кислота, фенол—серная кислота, формальдегид—серная кислота, перекись водорода—серная кислота.

Пикриновая кислота и реактив Драгендорфа осаждают нарцеин из растворов.

Реакция с хлорной водой и аммиаком. Нарцеин обливают хлорной водой и добавляют аммиак; появляется устойчивая яркокрасная окраска.

МОРФИН $C_{17}H_{19}O_3N$



М. в. 285,33

Морфин кристаллизуется в виде игл с шелковистым блеском или твердых призматических игл, содержащих молекулу кристаллизационной воды; теряет воду при 128° и плавится затем с разложением при 230° ; морфин обладает сильно горьким вкусом, запаха не имеет; трудно растворим в воде (1 000 частей воды растворяют при 10° только 0,1 часть морфина) и несколько легче—в холодном спирте, хорошо растворяется в горячих этиловом и амиловом спиртах: 1 000 частей чистого хлороформа растворяют 0,1 часть морфина; 11 частей хлороформа, содержащего 10% спирта, растворяют 1 часть морфина, 100 частей четыреххлористого углерода—0,032 части морфина. В остальных органических растворителях морфин растворяется хорошо. Благодаря присутствию фенольного гидроксила, морфин сравнительно легко растворяется в растворах едких щелочей и гидратов окисей щелочноземельных металлов, но почти нерастворим в аммиаке и растворах карбонатов щелочей.

Морфин оптически активен и имеет левое вращение $[\alpha]_D^{25} = -131^\circ$ (метиловый спирт). Уже на холоду восстанавливает соли золота и серебра. Хлористоводородный морфин $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HCl \cdot 3H_2O$, белые кристаллические таблички с шелковистым блеском, часто собранные в пучки, растворяется в 25 частях воды или в 50 частях спирта (90-процентного) и дает нейтральный бесцветный раствор горького вкуса; нерастворим в эфире, растворяется в глицерине. Сернокислый морфин $(C_{17}H_{19}O_3N)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$, хрупкие иголки, растворимость такая же, как и у хлористоводородного морфина; тартрат $(C_{17}H_{19}O_3N)_2 \cdot C_4H_6O_6$; периодид $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HI \cdot J_3$, черная перистая масса, легко растворим в горячем спирте и эфире; меконат $(C_{17}H_{19}O_3N)_2 C_7H_4O_7 \cdot 5H_2O$, иголки, собранные в звезды.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Концентрированная серная кислота дает слегка красноватый раствор, серномолибденовая кислота—фиолетовую, затем коричневую окраску; сернованадиевая кислота—красноватую, затем сине-фиолетовую; более интенсивную окраску дают серноселеновая кислота, серномышьяковая кислота, фурфурол—серная кислота, перекись водорода—серная кислота и фенол—серная кислота.

Дают осадки с морфином раствор иода, хлорид свинца, фосфорновольфрамовая кислота, реактив Майера, иодид калия-кадмия, реактив Драгендорфа, роданид калия-платины.

Реакция с формальдегидом—серной кислотой. К смеси из 3 капель 40-процентного раствора формальдегида и 0,5 мл концентрированной серной кислоты прибавляют крупинку морфина, вскоре появляется красно-фиолетовая окраска, при стоянии изменяющаяся в сине-фиолетовую, затем в синюю и наконец в зеленую.

Реакция с иодноватой кислотой. Иодноватая кислота восстанавливается морфином. Если к подкисленному раствору иодата калия, не содержащего иодидов, прибавить морфин, то выделяется иод, который извлекается хлороформом, окрашивая последний в фиолетовый цвет. Эта реакция очень чувствительна, но протекает, однако, не в постоянных стехиометрических соотношениях и потому не может быть использована для количественного колориметрического определения морфина.

Свежеприготовленный раствор феррицианида калия в присутствии небольшого количества хлорида железа (III) окрашивается от прибавления морфина в синий цвет. Чувствительность реакции 5 γ.

Пробу, содержащую следы морфина, нагревают на водяной бане с 1 мл концентрированной соляной кислоты и 1—2 каплями концентрированной серной кислоты до полного удаления паров хлористого водорода, после чего продолжают нагревание еще в течение 15 мин. (превращение морфина в апоморфин). Остаток, окрашенный в красный цвет, растворяют в 2—3 мл воды, слегка подщелачивают раствор бикарбонатом натрия и обрабатывают 2—3 каплями примерно 1-процентного раствора иода. Появляется изумрудно-зеленая окраска; при встряхивании реакционной смеси с эфиром последний окрашивается в пурпурный цвет, ■ то время как водный слой сохраняет зеленую окраску. Предел чувствительности 50 γ.

Об открытии морфина путем превращения ■ апоморфин и об открытии апоморфина в морфине см. [40].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Препараты опия оцениваются по содержанию в них морфина, поэтому и анализ таких препаратов не может ограничиваться определением суммы алкалоидов. Определению морфина в опиуме посвящено настолько большое число работ, что их невозможно хотя бы приблизительно изложить в рамках этой книги. Здесь дается описание двух методов.

Метод 1. 3,5 г опия среднего измельчения растирают с 3,5 мл воды и смывают смесь водой в колбочку, доливая водой так, чтобы общее количество ее составляло 31,5 г. Смесь оставляют стоять в течение часа при частом перемешивании, отфильтровывают через сухой складчатый фильтр диаметром 8 см и к 21 г фильтрата (2,44 г опия) прибавляют, избегая встряхивания, 1 мл смеси, приготовленной из 17 г раствора аммиака и 83 мл воды, и тотчас же фильтруют в колбочку через такой же складчатый фильтр. 18 г фильтрата (2 г опия) обрабатывают (при перемешивании вращением) уксусноэтиловым эфиром (5 мл) и раствором аммиака (2,5 мл) (см. выше). Колбочку закрывают, перемешивают ее содержимое в течение 10 мин., вливают еще 10 мл уксусного эфира и оставляют на 15 мин., по временам легко вращая колбу. Слой уксусно-этилового эфира переносят возможно полно на гладкий фильтр диаметром 7 см и добавляют в колбочку к оставшемуся водному раствору еще 5 мл уксусно-этилового эфира, мгновенно перемешивают и переносят эфирный слой на фильтр.

После того как стечет весь уксусноэтиловый эфир, фильтру дают высохнуть на воздухе и фильтруют через него водный раствор, не обращая внимания на кристаллы, осевшие по стенкам колбы; колбочку и фильтр промывают три раза по 2,5 мл воды, насыщенной уксусноэтиловым эфиром. После того как колбочка будет опорожнена, а с фильтра стекут последние капли, колбочку и фильтр высушивают при 100°, кристаллы растворяют в 10 мл 0,1 н. соляной

кислоты, переливают раствор в колбочку, тщательно промывают водой фильтр, колбочку и пробку, разбавляют раствор до 50 мл и, добавив 2 капли раствора метилового красного, титруют 0,1 н. раствором едкого кали до изменения окраски. Содержание морфина вычисляется на основании количества израсходованного раствора соляной кислоты. 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты соответствует 0,02852 г морфина. Этот метод был переработан в полумикромодификацию [41].

Метод 2 (измененный [42] известковый метод). В маленькой фарфоровой чашке, взвешенной вместе с пестиком, растирают 1 г опия с 2 г свежепрокаленной окиси кальция. Затем добавляют 20 г воды, тщательно растирают снова и оставляют чашку, закрыв ее часовым стеклом, на один час при комнатной температуре (при температуре помещения ниже 15° количество воды увеличивают до 23 г). По истечении этого времени 10 г экстракта (0,50 г опия) фильтруют через маленький сухой складчатый фильтр во взвешенную делительную воронку грушеобразной формы, в сливное отверстие которой плотно вставлен маленький комочек ваты. Добавляют 2 г сульфата аммония и 5 мл не содержащего кислот (сохраняемого над тартратом натрия) уксусноэтилового эфира, перемешивают и оставляют стоять в течение 17 час. Раствор осторожно сливают из делительной воронки, следя, чтобы кристаллы морфина полностью остались на вате. Их промывают два раза по 5 мл воды и затем 5 мл уксусноэтилового эфира, обмывая тщательно стенки делительной воронки, чтобы удалить остатки других алкалоидов и аммиака. Кристаллы морфина растворяют в 5 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, оставляют стоять в течение 15 мин. при постоянном осторожном перемешивании и титруют избыток кислоты прямо в делительной воронке 0,1 н. раствором едкого кали в присутствии метилового красного. 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты соответствует 0,02852 г морфина.

$$\text{Содержание морфина в опии} = \frac{a \cdot 0,02852 \cdot 100}{0,50}.$$

Для определения морфина рекомендуется также метод [43], основанный на превращении его в труднорастворимый и хорошо кристаллизующийся динитрофениловый эфир, образующийся при действии 4-хлор-1,3-динитробензола в щелочной среде. Этот динитрофениловый эфир может быть далее взвешен или определен титрованием.

Метиловый спирт, предложенный вначале в качестве растворителя при этом определении, в дальнейшем был заменен ацетоном [44]. Метод в известных условиях пригоден и для определения морфина в опии. Этот метод многократно критически проверялся [45].

Об определении морфина в головках мака см. [46].

КОДЕИН $C_{18}H_{21}O_3N$

М. в. 299,35

Кодеин является монометиловым эфиром морфина. Кодеин кристаллизуется из безводного эфира в виде мелких кристаллов, не содержащих воды, и из растворителей, содержащих воду, с 1 молекулой кристаллизационной воды. Безводный кодеин, т. пл. 155°, с 2 молекулами воды—т. пл. 153°. Кодеин растворяется в спирте и эфире, мало растворим в воде. 100 частей четыреххлористого углерода растворяют 1,328 части кодеина. Оптически активен и имеет левое вращение; $[\alpha]_D = -137,5^\circ$ в 80-процентном спирте. Хлористоводородный кодеин $C_{18}H_{21}O_3N \cdot HCl \cdot 2H_2O$, короткие иголки, растворяется в 20 частях воды; иодистоводородный кодеин $C_{18}H_{21}O_3N \cdot HI$ кристаллизуется из воды с 2 молекулами воды, из спирта—с 1 молекулой воды, дает с раствором иода $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HI \cdot J_2$ и $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HI \cdot J_4$.

Сернокислый кодеин $(C_{18}H_{21}O_3N)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$, блестящие иголки из воды. Фосфорнокислый кодеин $C_{18}H_{21}O_3N \cdot H_3PO_4 \cdot 1,5H_2O$, бесцветные кристаллы или кристаллический порошок, имеет горький вкус, растворяется в 3,2 части воды, трудно растворим в спирте (90-процентном); водные растворы имеют слегка кислую реакцию. Ацетат $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot C_2H_4O_2 \cdot 2H_2O$ очень хорошо растворяется в воде, спирте и эфире.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

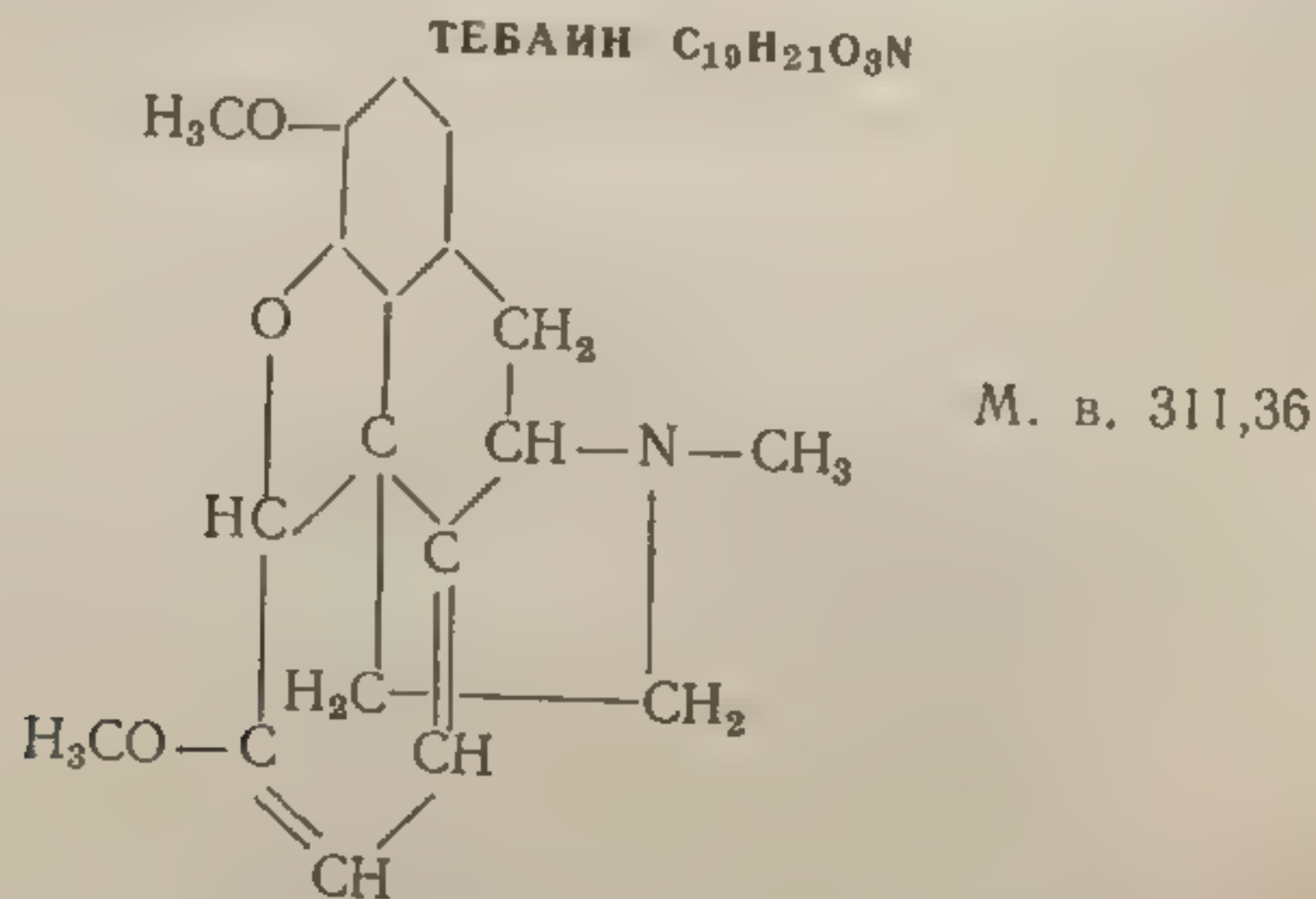
Кодеин дает все реакции, свойственные морфину, основанные на превращении в апоморфин, но не дает тех реакций, которые обуславливаются присутствием в морфине фенольного гидроксила. Концентрированная серная кислота дает с кодеином бесцветные растворы или, самое большее, окрашенные в исчезающий бледнорозовый цвет; появление красновато-желтой (до фиолетовой) окраски объясняется присутствием примеси наркотина, нарцеина, тебаина или папаверина; желтая окраска, изменяющаяся в зеленую, объясняется присутствием в серной кислоте селена. Реактив Эрсмана на холоду не дает окраски, при нагревании—синюю; серномолибденовая кислота—желтую, быстро изменяющуюся в зеленую и синюю; сернованадиевая кислота—то же самое; серная кислота, содержащая нитрит, дает сначала темнозеленую окраску, затем синюющую от краев, изменяющуюся в сине-зеленую и коричневую. Описаны также цветные реакции с серноселеновой и серномышьяковой кислотами, нитритом—серной кислотой, фурфуролом—серной кислотой и *p*-диметиламинобензойным альдегидом и серной кислотой.

Кодеин осаждают иод—иодистый водород, хлорид свинца, фосфорносурьмяная кислота, иодид калия-кадмия, роданид калия-платины, реактивы Майера и Драгендорфа.

Кодеин растирают в фарфоровой чашечке с равным количеством арсената калия и с несколькими каплями серной кислоты. При осторожном нагревании появляется глубокая синяя окраска.

Добавление к кодеину, растворенному в серной кислоте, концентрированного раствора сахара вызывает появление при нагревании красной окраски. Смесь формальдегид—серная кислота дает сначала красную, затем сине-фиолетовую окраску.

Добавление нескольких капель раствора хлорида железа (III) к раствору кодеина в серной кислоте вызывает при нагревании появление синей окраски; капля азотной кислоты, прибавляемая после охлаждения, изменяет окраску в яркокрасную.



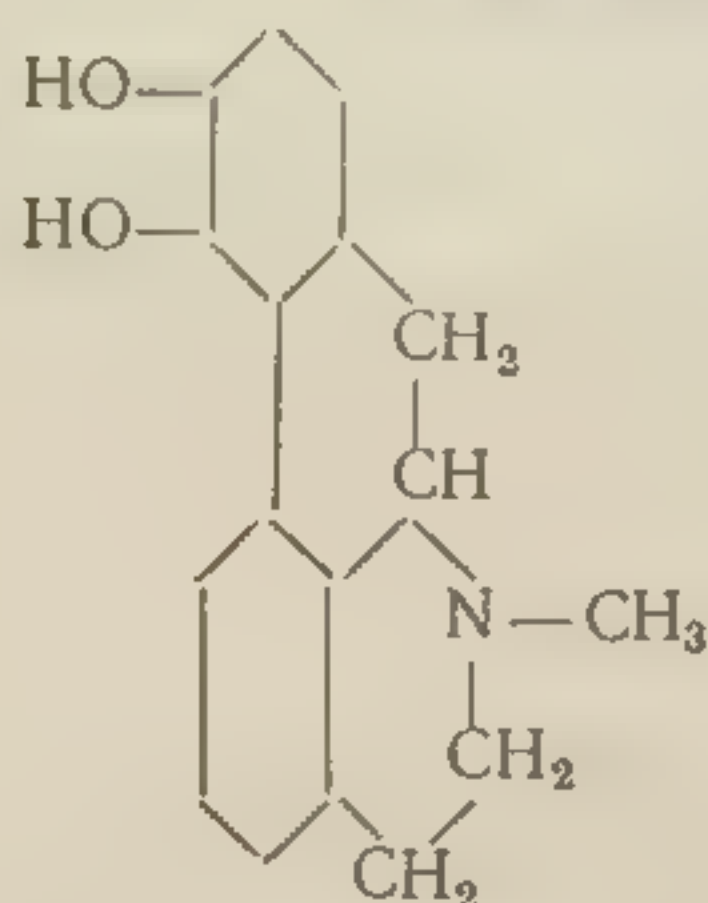
Тебаин кристаллизуется из спирта в виде листочков с серебристым блеском, т. пл. 193° , почти нерастворим в воде, легко растворяется в спирте, эфире, бензоле и хлороформе, плохо растворяется в аммиаке и нерастворим в щелочах; оптически активен, вращает влево $[\alpha]_D^{15} = -218,64^\circ$ в спиртовом растворе.

Хлористоводородный тебаин $C_{19}H_{21}O_3N \cdot HCl \cdot H_2O$, крупные призмы; нейтральный оксалат $(C_{19}H_{21}O_3N)_2C_2H_2O_4 \cdot 6H_2O$; кислый тартрат $C_{19}H_{21}O_3N \cdot C_4H_6O_6 \cdot H_2O$, трудно растворим в холодной воде; хлороплатинат $(C_{19}H_{21}O_3N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 4H_2O$, призмы оранжевого цвета.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Концентрированная серная кислота дает с тебаином оранжево-красный раствор, изменяющийся затем в желтоватый; реактив Эрдмана и серномолибденовая кислота дают сначала зеленую, затем красно-коричневую окраску; сернованадиевая кислота—оранжево-красную окраску; формальдегид—серная кислота на холоду—оранжево-красную; азотная кислота (30-процентная) сразу не дает окраски, но затем через 15 мин. при доступе воздуха появляется желтоватая окраска, переходящая через несколько часов в темную желтую. Кроме того, тебаин дает цветные реакции с бензойным альдегидом—серной кислотой, серноселеновой и серномышьяковой кислотами.

АПОМОРФИН $C_{17}H_{17}O_2N$



М. в. 267,31

Апоморфин принадлежит к числу производных морфина, не встречающихся в опиум. Апоморфин образуется из морфина при действии водуотнимающих веществ. Свежеосажденный апоморфин представляет собой белое аморфное вещество, которое на воздухе окрашивается в зеленый цвет; он трудно растворим в воде, легко—в спирте и эфире, растворяется в щелочах, причем щелочные растворы на воздухе краснеют.

Хлористоводородный апоморфин $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot HCl \cdot 0,5H_2O$, белые или сероватые кристаллы, почти нерастворим в эфире и хлороформе. 1 часть растворяется в 50 частях воды и приблизительно в 40 частях 90-процентного спирта. Растворы хлористоводородного апоморфина не действуют на лакмусовую бумажку; при стоянии на воздухе и на свету вследствие разложения постепенно окрашиваются в зеленый цвет; это разложение задерживается добавлением небольшого количества соляной кислоты. При хранении над серной кислотой апоморфин теряет кристаллизационную воду и снова поглощает ее на воздухе.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Серная кислота не дает окраски; серномолибденовая кислота на воздухе дает зеленую или серую окраску.

Разбавленный раствор апоморфина обрабатывают аммиаком и встряхивают с хлороформом, последний окрашивается в фиолетовый цвет. Этим путем можно обнаружить апоморфин в количестве 0,02 мг в присутствии 10 мг морфина.

К бесцветному сернокислому раствору апоморфина прибавляют крупинку нитрата натрия, тотчас же на холоду появляется темная кроваво-красная окраска.

Реакция Пеллагри. Примерно 2 мл разбавленного раствора апоморфина обрабатывают небольшим количеством бикарбоната натрия и 2—3 каплями 1-процентного раствора иода, появляется изумрудно-зеленая окраска; при встряхивании раствора с эфиром последний окрашивается в пурпурный цвет, в то время как водный слой остается зеленым.

Измененный метод. К 1 мл раствора, приготовленного из 1 части апоморфина в 99 частях воды, добавляют по каплям 1- или 0,5-процентный раствор бихромата калия до тех пор, пока смесь не примет слабого светложелтого цвета. При перемешивании желтая окраска усиливается и доходит в течение нескольких минут до темнокоричневой, затем изменяется в зеленую. При встряхивании с эфиром последний окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Интенсивная окраска появляется также в концентрированных растворах апоморфина с хроматом калия и уксусноэтиловым эфиром или хлороформом в присутствии хлорида олова (II) [47].

ОКСИДИМОРФИН, ПСЕВДОМОРФИН $(C_{17}H_{18}O_3N)_2$
М. в. 568,64

Оксидиморфин образуется из морфина при действии некоторых окислителей, например кислорода воздуха, особенно в щелочных растворах. Он представляет собой белый кристаллический порошок, почти нерастворим в воде, спирте, эфире и хлорформе, растворим в растворе едкого натра; водород в момент выделения восстанавливает его снова в морфин.

ГЕРОИН, ДИАЦЕТИЛМОРФИН $C_{17}H_{17}ON(OCOSCH_3)_2$
М. в. 369,40

Героин представляет собой белый кристаллический порошок, т. пл. 179°, имеет слегка горьковатый вкус и щелочную реакцию, почти нерастворим в воде, осаждается из растворов в разбавленных кислотах едкими щелочами, карбонатами щелочей и аммиаком, но снова растворяется в избытке этих реактивов. Соли героина при хранении отщепляют уксусную кислоту. Героин гидролизуются кислотами при нагревании.

Хлористоводородный героин $C_{17}H_{17}ON(OCOSCH_3)_2 \cdot HCl$, белый кристаллический порошок горького вкуса, легко растворим в воде, трудно—в спирте (90-процентном), нерастворим в эфире; лакмусовая бумажка при действии водных растворов хлористоводородного героина слегка краснеет.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Концентрированная серная кислота дает с героином бесцветные растворы, концентрированная азотная кислота—желтые; при нагревании окраска усиливается.

а) Раствор 0,05 г хлористоводородного героина в 1 мл 90-процентного спирта нагревают с 1 мл концентрированной серной кислоты (появление запаха уксусноэтилового эфира). По охлаждении к этой смеси добавляют крупинку феррицианида калия, растворенную в 10 мл воды и обработанную каплей раствора хлорида железа (III). Смесь окрашивается в синий цвет (реакция, свойственная морфину, образующемуся в результате гидролиза).

б) 1 мг хлористоводородного героина растворяют в 5 мл воды и обрабатывают 4 мл раствора перекиси водорода, содержащего в 1 л 2 г H_2O_2 и каплю раствора сульфата меди (1 мг на 1 л). Появляется красная окраска, достигающая наибольшей интенсивности через 5 мин. и сохраняющаяся в течение примерно 30 мин.

При колориметрическом определении окраска раствора сравнивается с окраской или эталонного раствора героина, или водного раствора конго-красного (5,3 мг на 1 л). Хинин влияет на чувствительность этой реакции,

и его следует предварительно удалять, осаждая тартратом калия-натрия [48]. Очень чувствительная реакция на героин—это осаждение раствором иода в иодиде калия.

Из производных морфина известны еще дикодид (дигидрокодеинон), эйкодал (дигидроксикодейнон) и дилаудид (дигидроморфинон).

Для этих соединений приведены следующие данные [49] (см. там же методы идентификации и определения):

Дикодид $C_{18}H_{21}O_3N$, т. пл. 193—194°; оксим, т. пл. 265—266°; хлористоводородная соль $C_{18}H_{21}O_3N \cdot HCl \cdot 2H_2O$; $[\alpha]_D = -143^\circ$; битартрат $C_{18}H_{21}O_3N \cdot C_4H_6O_6 \cdot 2,5H_2O$, иголки, плавящиеся при 100° в кристаллизационной воде; при медленном нагревании т. пл. 146—148°; $[\alpha]_D = -79^\circ$. Эйкодал $C_{18}H_{21}O_4N$, т. пл. 220°, хлористоводородная соль $C_{18}H_{21}O_4N \cdot HCl \cdot 3H_2O$, $[\alpha]_D = -136^\circ$. Дилаудид $C_{17}H_{19}O_3N$, т. пл. 259—260°; оксим, т. пл. 231—233°, хлористоводородная соль $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HCl$, $[\alpha]_D = -132^\circ$.

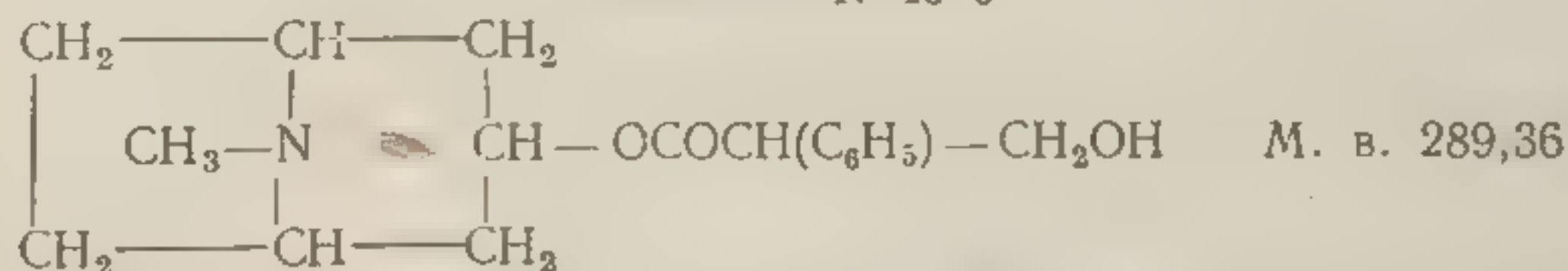
АЛКАЛОИДЫ СЕМЕЙСТВА ПАСЛЕНОВЫХ (SOLANACEAE)

Семейство пасленовых особенно богато представителями, содержащими алкалоиды. Все алкалоиды, встречающиеся в растениях этого семейства, могут быть разделены на две группы: группу атропина, куда входят атропин, гиосциамин и скополамин, и группу никотина, содержащую никотин и сопутствующие ему алкалоиды.

ГРУППА АТРОПИНА

Входящие в группу атропина алкалоиды атропин, гиосциамин и скополамин встречаются в растениях *Atropa belladonna*, *Hyoscyamus niger* ■ *albus*, *Datura stramonium*, *Duboisia myoporoides*, *Scopolia atropoides*.

АТРОПИН $C_{17}H_{23}O_3N$



Атропин кристаллизуется из спирта в виде призм, т. пл. 115—116°, очень плохо растворяется в холодной воде, лучше—в горячей, легко растворяется в спирте, хлороформе и бензоле, трудно растворим в эфире. Атропин оптически не активен; растворы атропина имеют отчетливую щелочную реакцию и обладают неприятным горьким и резким вкусом.

Сернокислый атропин $C_{17}H_{23}O_3N \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$, белый кристаллический порошок, легко растворим в воде, труднее—в спирте и почти нерастворим в хлороформе и эфире, теряет на воздухе кристаллизационную воду и становится совершенно безводным при 100°; т. пл. 183° (с разложением). Растворы сернокислого атропина бесцветны, не действуют на лакмусовую бумагу, имеют горький вкус и долго сохраняющийся едкий привкус.

Хлороплатинат $(C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, моноклинные таблички, т. пл. 207—208° с разложением; хлораурат $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, выпадает большей частью в виде масла при осаждении хлористоводородного атропина хлорным золотом, однако через некоторое время застывает и затем может быть перекристаллизован из горячей воды, к которой прибавлено немного соляной кислоты; кристаллизуется в виде мелких, собранных в бородавки кристаллов или матового порошка, т. пл. 135—137°; расплавляется, однако, в кипящей воде. Пикрат, желтые пластинки, трудно растворим в холодной воде, т. пл. 175—176°.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Концентрированные серная и азотная кислоты, серномолибденовая кислота, реактив Эрмана, серноселенистая и серномышьяковая кислота, бензойный

альдегид—серная кислота, фенол—серная кислота с атропином не дают окрашивания. Иод-иодид калия дает маслянистый осадок, затвердевающий через некоторое время, реактив Майера—белый творожистый осадок.

Небольшие количества атропина окрашивают раствор *p*-диметиламинобензойного альдегида при незначительном нагревании в красный цвет, при стоянии на холоду окраска становится интенсивной вишнево-красной с переходами до фиолетовой и сохраняется такой без изменения в течение нескольких дней.

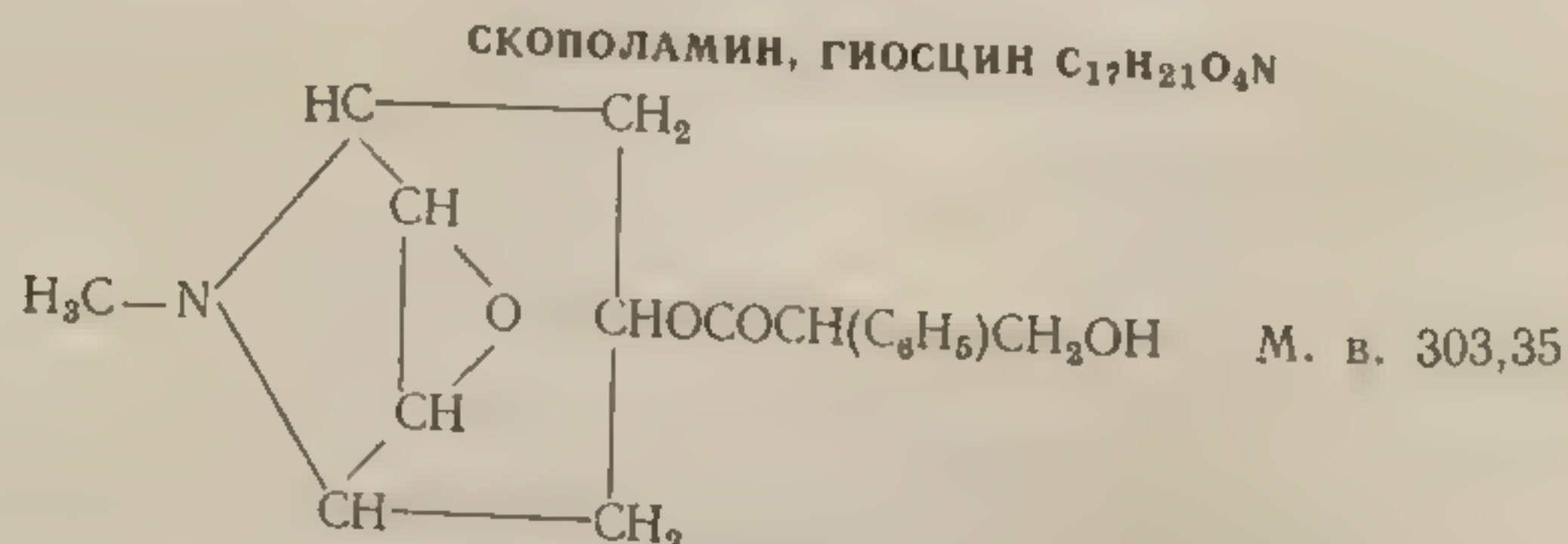
Реакция Витали. Небольшое количество атропина или его соли обливают несколькими каплями дымящей азотной кислоты и выпаривают на водяной бане. По охлаждении к остатку добавляют каплю раствора едкого кали в абсолютном спирте; появляется фиолетовая окраска, вскоре изменяющаяся в красную. Для атропина характерным считается только появление фиолетовой окраски, так как красную окраску дают и другие алкалоиды, например стрихнин, но фиолетовой не дает ни один алкалоид. Описание количественного определения атропина в виде кремневольфрамата см. [51], а также стр. 397.

ГИОСЦИАМИН $C_{17}H_{23}O_3N$

Гиосциамин представляет собой эфир тропина и *l*-троповой кислоты в отличие от атропина, который является рацемической формой этого эфира. Рацемизация гиосциамин протекает очень легко уже при плавлении или при добавлении небольшого количества щелочи. Гиосциамин кристаллизуется из спирта в виде игл, т. пл. $108,5^\circ$, в воде и спирте растворяется легче, чем атропин, трудно растворим в эфире; удельное вращение $[\alpha]_D = -20,3^\circ$.

Сернокислый гиосциамин $(C_{17}H_{23}O_3N)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, кристаллизуется в виде белых игл, теряющих кристаллизационную воду при 100° и затем плавящихся при 206° . Хлороплатинат $(C_{17}H_{23}O_3N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, оранжевые призмы, т. пл. 206° ; хлораурат $C_{17}H_{23}O_3N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, золотистые листочки, т. пл. 160° , выпадает в виде маслянистого осадка, вскоре застывающего в кристаллическую массу, не плавящуюся в отличие от хлораурата атропина под кипящей водой. Пикрат, т. пл. $161-163^\circ$, выпадает в виде масла, затем застывает в виде собранных в сростки игл, превращающихся при стоянии в маточном растворе в четырехгранные, трудно растворимые в холодной воде таблички.

Иод в иодиде калия дает тотчас же осадок периодида. Атропин можно легко отличить от гиосциамин по оптической активности, по форме кристаллов, по температуре плавления основания и хлораурата, по виду осадка хлораурата, пикрата и периодида.



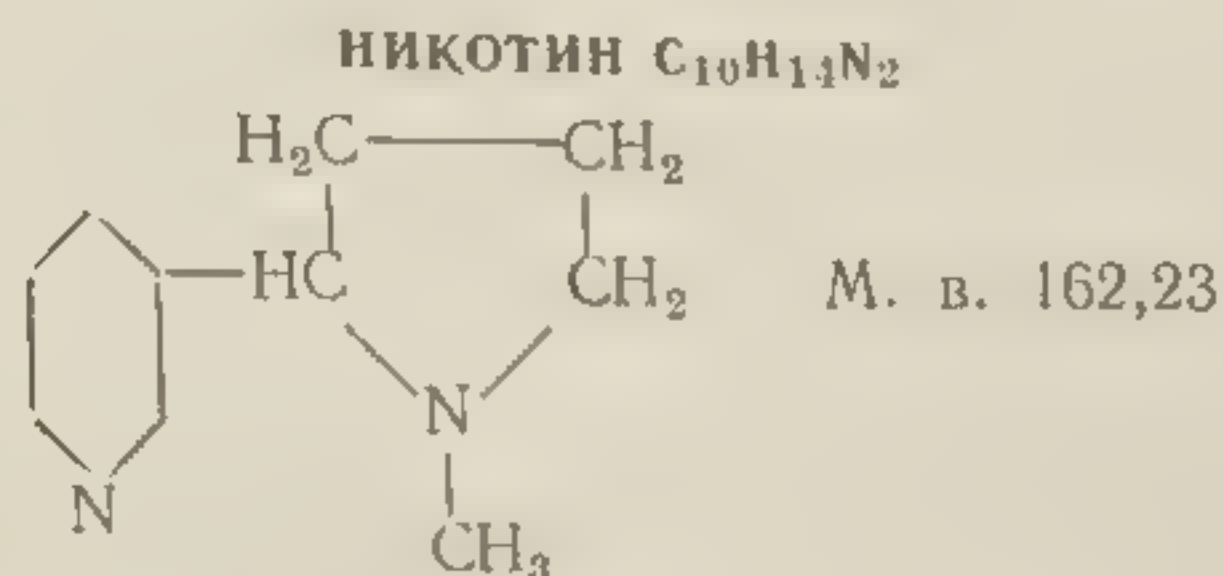
Скополамин—кристаллическое вещество, т. пл. 59° , трудно растворим в воде, легко—в органических растворителях, оптически активен, имеет левое вращение. Бромистоводородный скополамин $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HBr \cdot 3H_2O$ кристаллизуется в виде бесцветных ромбических кристаллов, легко растворим в воде и спирте, весьма мало—в эфире и хлороформе, водные растворы бесцветны, слабо окрашивают лакмусовую бумагу в красный цвет, имеют горький едкий вкус; удельное вращение $[\alpha]_D^{20} = -24^\circ 25'$ (5-процентный раствор в пересчете на безводную соль). Безводная соль после высушивания над серной кислотой плавится при температуре около 190° .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Реакция Витали. Скополамин дает фиолетовую окраску подобно атропину.

Реакция с молибдатом аммония. Соль скополамина смешивают с молибдатом аммония и небольшим количеством соляной кислоты; на холоду появляется очень слабая серовато-желтая окраска, интенсивность которой увеличивается при нагревании и которая переходит затем в глубокую темносинюю. В случае применения вместо соляной серной кислоты через некоторое время появляется уже на холоду глубокая синяя окраска.

ГРУППА НИКОТИНА



Никотин, присутствующий в листьях табака, является *l*-никотином. Свежеприготовленный никотин представляет собой бесцветное масло с неприятным одуряющим запахом и жгучим вкусом, перегоняющееся в вакууме на токе водорода без разложения, на воздухе вследствие осмоления окрашивается в коричневый цвет; т. кип. $246,1-246,2^\circ$ при $730,5$ мм; $d^{20}=1,0097$; $[\alpha]_D^{20}=-100,39^\circ$; $n_D^{20}=1,528$. Иодистоводородный никотин $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HI$, длинные иглы из спирта, т. пл. 195° . Кислый *d*-tartрат $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_4H_6O_6 \cdot 2H_2O$, маленькие призмы, высушенный на воздухе плавится при $88-89^\circ$; $[\alpha]_D^{20}$ (безводной соли) $=+28,6^\circ$. Нейтральный *d*-tartрат $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_4H_6O_6 \cdot 2H_2O$, длинные иглы, собранные в пучки, т. пл. $68,5^\circ$; $[\alpha]_D^{20}$ безводной соли равна $+25,99^\circ$. Пикрат $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, короткие желтые призмы, т. пл. 218° . Хлороплатинат $(C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl) \cdot PtCl_4$, желтые моноклинные столбики из разбавленных растворов, темнеющие при 250° и плавящиеся с разложением при 278° .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Никотин дает бесцветные растворы с серной кислотой, реактивом Эрмана, серномолибденовой и сернованадиевой кислотами, концентрированная азотная кислота дает желтоватый раствор.

Хлорид платины, хлорид золота, фосфорновольфрамовая кислота, реактивы Майера и Драгендорфа осаждают никотин и его соли даже из сильно разбавленных растворов.

а) 5—10 мг никотина обрабатывают несколькими каплями 30-процентного раствора формальдегида и добавляют после многочасового нагревания каплю концентрированной азотной кислоты; появляется розовая с переходами до темнокрасной окраска, заметная вполне отчетливо при содержании никотина около 0,5 мг.

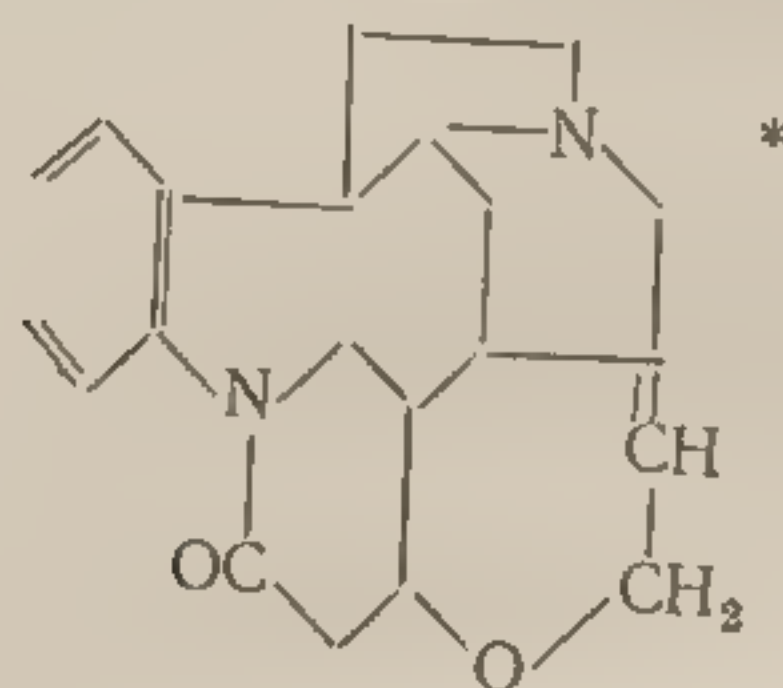
б) Одну каплю никотина растворяют в 2—3 мл эпихлоргидрина и нагревают до кипения; появляется отчетливая красная окраска.

Для количественного определения содержания никотина в табаке предложено много разнообразных методов, отличающихся между собой как условиями выделения никотина из табака, так и методами определения никотина. Последний или титруют непосредственно, или осаждают пикриновой кислотой и титруют раствором едкого натра пикрат, или осаждают наконец в виде кремневольфрамата состава $2C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2H_2O \cdot 12WO_3 \cdot SiO_2 + 6H_2O$, осадок которого озоляют и взвешивают остаток $WO_3 \cdot SiO_2$; количество никотина вычисляется путем умножения веса остатка на 0,1139.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКОТИНА [52]

10 г табака встряхивают с 150 мл воды до полного смачивания в колбе емкостью 500 мл, имеющей горло длиной 14 см и диаметром 2,5 см; эту операцию повторяют в течение 30 мин., прибавив 50 г хлорида натрия; затем вносят 2 г окиси магния, растертой с водой, доливают водой в таком количестве, чтобы общий объем составлял 200 мл, и подвергают перегонке с водяным паром. Отводная трубка колбы, ведущая к холодильнику, запаяна на конце внутри колбы и имеет сбоку два отверстия, что препятствует увлечению с паром брызг жидкости. Во время перегонки колбу нагревают на воронке Бабо и отгоняют дестиллят почти до метки в мерную колбу емкостью 300 мл. 100 мл этого дестиллята нейтрализуют 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии метилового красного, обрабатывают 50 мл 0,05 М раствора пикриновой кислоты и охлаждают в воде в течение 2 час. Осадок пикрата никотина отсасывают через фильтр диаметром не больше 5,5 см, промывают дважды 4 мл разбавленного в десять раз раствора пикриновой кислоты и дважды по 4 мл воды и переносят фильтр с осадком в колбу емкостью 100 мл с пришлифованной пробкой. Добавив 10 мл воды и 4 капли раствора фенолфталеина, титруют 0,1 н. раствором щелочи до появления исчезающей окраски, вливают 25 мл толуола и при встряхивании дотитровывают до конца. Расход 0,1 н. раствора щелочи, умноженный на 3, дает так называемое пикриновое число; последнее умножают на 0,081 и находят содержание никотина в 100 г табака. Критическое исследование этого метода определения никотина см. [53]. Некоторые подробности определения никотина в виде пикрата см. [54, 55]; описание метода определения никотина при помощи бромциана см. [55]. Описание объемного метода определения никотина в виде пикрата см. [56]. Быстрый метод определения никотина см. [57]. Обзор методов определения никотина см. [62].

АЛКАЛОИДЫ СТРИХНИНА

СТРИХНИН $C_{21}H_{22}O_2N_2$ 

М. в. 334,40

Стрихнин кристаллизуется из спирта в виде призм; т. пл. 265—266°; т. кип. 270° при 5 мм; оптически активен; имеет левое вращение; $[\alpha_D]$ нейтральной соли равна от —132 до —136°, в кислых растворах вращение ниже. Имеет неприятный горький вкус с металлическим привкусом. Плохо растворяется в воде, спирте и большинстве органических растворителей. Реагирует как основание и дает нейтральные соли с одним эквивалентом кислот. Хлористоводородный стрихнин $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl \cdot 1,5 H_2O$, шелковистые бесцветные иглы, дает кристаллические производные с различными солями металлов; азотно-кислый стрихнин $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HNO_3$, шелковистые гибкие длинные иглы, растворяется в холодной воде и спирте, очень хорошо растворим в горячей воде и спирте, растворяется также в глицерине; иодистоводородный стрихнин $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HI$, маленькие белые листочки из спирта; нейтральный серно-

* Эта окончательная формула была установлена недавно Робинсоном, см. [58].

кислый стрихнин $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2 \cdot H_2SO_4$, большие четырехгранные призмы; кислый сернокислый стрихнин $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, тонкие иглы, трудно растворим в избытке серной кислоты; нейтральный хромовокислый стрихнин $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2 \cdot H_2CrO_4$, оранжево-желтые иглы, кислый хромовокислый стрихнин $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot H_2CrO_4$, оранжево-красные призмы; хлороплатинат $(C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 1,5 H_2O$, золотистые кристаллы; хлораурат $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, оранжевые иглы из спирта.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Концентрированная серная кислота, серномолибденовая кислота, реактив Эрмана, селенистая кислота, серная кислота, бензойный альдегид—серная кислота со стрихнином окрасок не дают.

Стрихнин осаждается бромной водой; при этом образуется желтый осадок, растворяющийся при кипячении; во время прибавления бромной воды падение каждой капли вызывает появление красивой фиолетовой окраски, исчезающей при малейшем избытке брома. Кроме того, стрихнин осаждают хлорид висмута (III), пикриновая кислота, иод и иодиде калия, хлорид ртути, реактив Майера и хромовая кислота. В последнем случае осадок образуется не сразу, но как только будет добавлено небольшое количество концентрированной соляной кислоты, так тотчас выпадает желтый кристаллический осадок. Все перечисленные реакции осаждения отличаются большой чувствительностью.

а) Если к бесцветному раствору стрихнина в серной кислоте добавить спиртовый раствор едкого кали, то появляется желтоватая окраска.

б) Стрихнин в концентрированной азотной кислоте дает желтый раствор; остаток после выпаривания окрашивается аммиаком в оранжево-желтый цвет, окраски дают также и водный и спиртовый растворы едкого кали. Водный раствор вызывает появление сначала оранжевой окраски, которая скоро изменяется в желтую, затем зеленую, красноватую и наконец окраска исчезает; спиртовый раствор дает желтоватую окраску.

в) Смесь нитрит натрия—серная кислота дает грязножелтую окраску; после добавления спиртового раствора едкого кали появляется красивая оранжево-красная окраска; при добавлении же водного раствора едкого кали сначала появляется коричневато-зеленая окраска, переходящая затем в грязную красно-коричневую.

г) Несколько миллиграммов стрихнина обливают несколькими каплями сернованадиевой кислоты; очень быстро появляется синеватая, позднее темнеющая окраска. Если наклонить чашку, то синеватая окраска становится особенно заметной в том месте, где кислота стекает с алкалоида.

д) Реактив Витали (см. Атропин) дает красную окраску.

Окраска появляется также при действии на стрихнин хлората калия и соляной кислоты, пятиокиси иода и серной кислоты, азотной кислоты и двуокиси свинца в сернокислом растворе; часть этих окрасок неустойчива или недостаточно характерна для стрихнина.

е) Наиболее известная специфичная реакция на стрихнин—это реакция с бихроматом калия и серной кислотой.

Несколько кристалликов стрихнина растворяют в фарфоровой чашке в 1 мл концентрированной серной кислоты и прибавляют кристаллик бихромата калия. Если чашку время от времени наклонять, то в тот момент, когда кислота стекает с алкалоида, можно заметить тянущиеся от него сине-фиолетовые полосы. Реакция весьма чувствительна, при помощи ее удается обнаружить 0,001 мг стрихнина; однако эта реакция недостаточно надежна в присутствии цитратов и тартратов, которые дают зеленую окраску, мешающую обна-

ружить синюю окраску от стрихнина. Реакция почти или совсем не идет в присутствии азотной кислоты, а также с азотнокислым стрихнином.

Аналогичную окраску дает и перманганат калия, но этот реактив еще чувствительнее по отношению к органическим примесям, поэтому он во многих случаях не может дать точных результатов. Особенной чувствительностью отличается реакция, связанная с появлением красивой синей окраски при действии окиси-закиси церия и серной кислоты. Эта окраска переходит в стойкую вишнево-красную.

Более или менее устойчивую фиолетовую или синюю окраску дает стрихнин с хлористым хромилем и концентрированной серной кислотой, с карбонатом марганца и серной кислотой и феррицианидом калия и серной кислотой.

ж) Отмечено, что продукты восстановления стрихнина—тетрагидрострихнин и стрихнидин дают как с хлоридом железа (III), так и другими окислителями, например с азотистой кислотой, красную окраску.

Согласно Дениже, реакцию проводят следующим образом: около 4 мл раствора стрихнина обрабатывают 4 мл соляной кислоты ($d=1,178$) и 2—3 г амальгамированного цинка, смесь кипятят и оставляют на 4 мин., после чего декантируют; по охлаждении добавляют к 2 мл раствора каплю 0,1-процентного раствора нитрита натрия; в присутствии даже 0,04—0,05 мг стрихнина появляется красная окраска.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

О количественном определении стрихнина см. на стр. 397 и 399.

Красная окраска, которую дает восстановленный стрихнин с азотистой кислотой, использована для количественного колориметрического определения [59]. Испытуемый раствор разбавляют примерно до содержания стрихнина 0,04 г в 1 000 мл. В качестве эталонного раствора применяют раствор 0,02 г сернокислого стрихнина в 1 000 мл воды. В четыре пробирки вливают от 1 до 4 мл эталонного раствора и доливают от 1 до 3 мл воды, так чтобы в каждой пробирке было точно 4 мл раствора. В каждую пробирку вливают 4 мл соляной кислоты и вносят 2—4 г амальгамированного цинка, нагревают до кипения и оставляют на 6 мин. Восстановленные растворы сливают в четыре новые, по возможности одинаковые пробирки. Такое же восстановление производят и с 4 мл испытуемого раствора. После охлаждения во все пять пробирок прибавляют по капле 0,1-процентного раствора нитрита натрия, встряхивают и через полминуты сравнивают окраску. Иногда приходится разбавлять раствор до одинаковой окраски с эталоном, для чего пользуются разбавленной соляной кислотой.

Об определении стрихнина в отравленных стрихнином злаках см. [60].

БРУЦИН $C_{23}H_{26}O_4N_2$ М. в. 394,45

Бруцин кристаллизуется из воды с 3 или 4 молекулами воды в виде моноклинных призм или блестящих листочков; расплавляется в кристаллизационной воде при температуре несколько выше 100° ; безводный плавится при 178° . Оптически активен, имеет левое вращение, в хлороформных растворах в зависимости от концентрации удельное вращение равно от -119 до -127° . В воде и спирте бруцин растворяется легче, чем стрихнин.

Хлористоводородный бруцин $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot HCl$, четырехгранные призмы (из воды), легко растворяется в воде. Иодистоводородный бруцин $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot HI$, короткие призмы или четырехгранные листочки, трудно растворим в воде, легче—в спирте. Нитрат $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot HNO_3 \cdot 2H_2O$, крупные бесцветные призмы, т. пл. 230° с разложением; нейтральный сернокислый бруцин

$C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$, длинные иглы, легко растворим в воде, трудно— в спирте. Хлороплатинат $(C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, желтые кристаллы. Пикрат $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Концентрированная серная кислота, серномышьяковая кислота, бензойная альдегид—серная кислота дают бесцветные растворы. Серномолибденовая кислота и реактив Эрдмана дают красную окраску, переходящую в желтую, сернованадиевая кислота дает желтоватую (до оранжевой) окраску. Концентрированная азотная кислота дает кроваво-красную окраску, постепенно переходящую в оранжево-желтую; при выпаривании остается желтый осадок, превращающийся под действием аммиака в серо-зеленый и под действием сероводорода—в фиолетовый.

Реакция весьма чувствительна, но присутствие стрихнина влияет на нее неблагоприятно.

Серная кислота, содержащая нитрит, дает оранжево-желтую, селенистая кислота и серная кислота на холоду—желто-красную, при нагревании—лимонно-желтую окраску; добавление спиртового раствора едкого кали не изменяет окраски; наоборот, водный раствор едкого кали вызывает переход окраски в грязнокоричневую.

Окраски дают также хлорат калия и соляная кислота, перекись водорода и серная кислота, бихромат калия и разбавленная серная кислота и нитрат ртути [1].

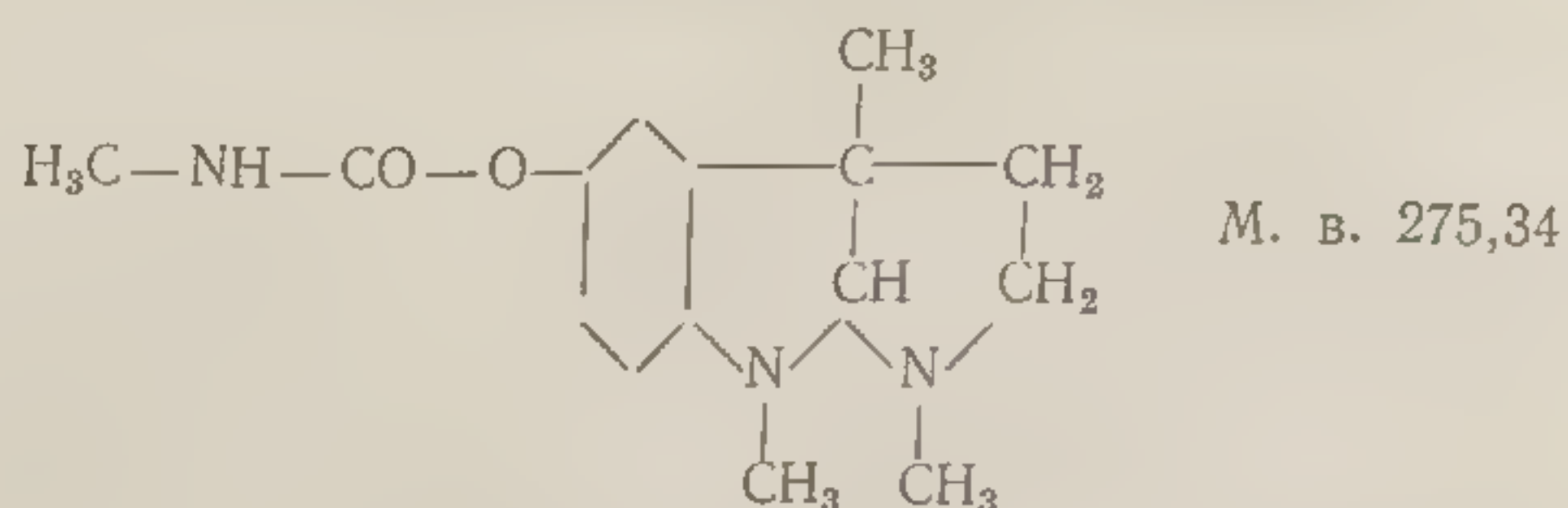
Бруцин осаждают иод в иодиде калия, реактивы Майера и Драгендорфа, иодид калия-кадмия, фосформолибденовая кислота, таннин и хлорид платины.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРИХНИНА В ПРИСУТСТВИИ БРУЦИНА

Для определения стрихнина в присутствии бруцина имеются различные методы. Некоторые из них основаны на большей устойчивости стрихнина по отношению к различным окислителям, разрушающим бруцин. В качестве окислителей предложены перманганат калия, азотная кислота и сернокислом растворе и азотная кислота, которой обрабатывают смесь пикратов обоих алкалоидов. Бекертс рекомендует использовать ферроцианиды, из которых ферроцианид стрихнина нерастворим в воде, а ферроцианид бруцина растворим легко. Последний метод считается неточным.

Ход определения (по Келлеру). Смесь обоих алкалоидов растворяют в воде, недолго нагревая на водяной бане, и осаждают по возможности из нейтрального раствора пикриновой кислотой оба алкалоида вместе. После некоторого стояния пикраты собирают во взвешенном тигле для фильтрования, промывают холодной водой до тех пор, пока фильтрат не станет бесцветным, высушивают при 105° и взвешивают. Смесь пикратов переносят возможно полно в стакан, тигель наполняют подогретой на водяной бане азотной кислотой уд. веса 1,056, чтобы разложить пикрат бруцина. Эту азотную кислоту приливают к основной массе пикратов и нагревают смесь в течение некоторого времени на водяной бане. Затем точно нейтрализуют, подкисляют незначительным количеством уксусной кислоты и переносят после полного охлаждения неизменный пикрат стрихнина на тот же стеклянный фильтр, промывают холодной водой до получения бесцветного фильтрата, высушивают и взвешивают.

Найденный вес равен весу пикрата стрихнина; разность между обоими взвешиваниями соответствует весу пикрата бруцина. Нейтрализация азотной кислоты и подкисление уксусной кислотой необходимы, так как пикрат стрихнина растворим в азотной кислоте и щелочах, но нерастворим в уксусной кислоте, присутствующей в незначительной концентрации.

ФИЗОСТИГМИН, ЭЗЕРИН $C_{15}H_{21}O_2N_3$ 

Физостигмин кристаллизуется из бензола в виде крупных призм, т. пл. $105-106^\circ$; не имеет вкуса; оптически активен; вращает влево; с трудом растворяется в воде, легко—в спирте, эфире, бензоле, хлороформе и сероуглероде; имеет сильнощелочную реакцию.

Сернокислый физостигмин $(C_{15}H_{21}O_2N_3)_2 \cdot H_2SO_4$, белый кристаллический порошок, расплывающийся на влажном воздухе, весьма легко растворяется в воде и 90-процентном спирте, реагирует на лакмус нейтрально; салицилат $C_{15}H_{21}O_2N_3 \cdot C_7H_6O_3$, бесцветные или слегка желтоватые кристаллы; 1 часть его растворяется в 85 частях воды и в 12 частях 90-процентного спирта; водные растворы (1 : 99) вызывают, но не сразу, посинение лакмусовой бумаги. Высушенная соль сохраняется в течение долгого времени без изменения даже на воздухе; водные или спиртовые растворы уже на рассеянном свете в течение нескольких часов приобретают красноватый цвет. Соединение с иодидом ртути [11] состава $C_{15}H_{21}O_2N_3 \cdot HJ \cdot HgJ_2$ образуется при действии иодида ртути и кристаллизуется из спирта в виде маленьких призм, т. пл. 70° .

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

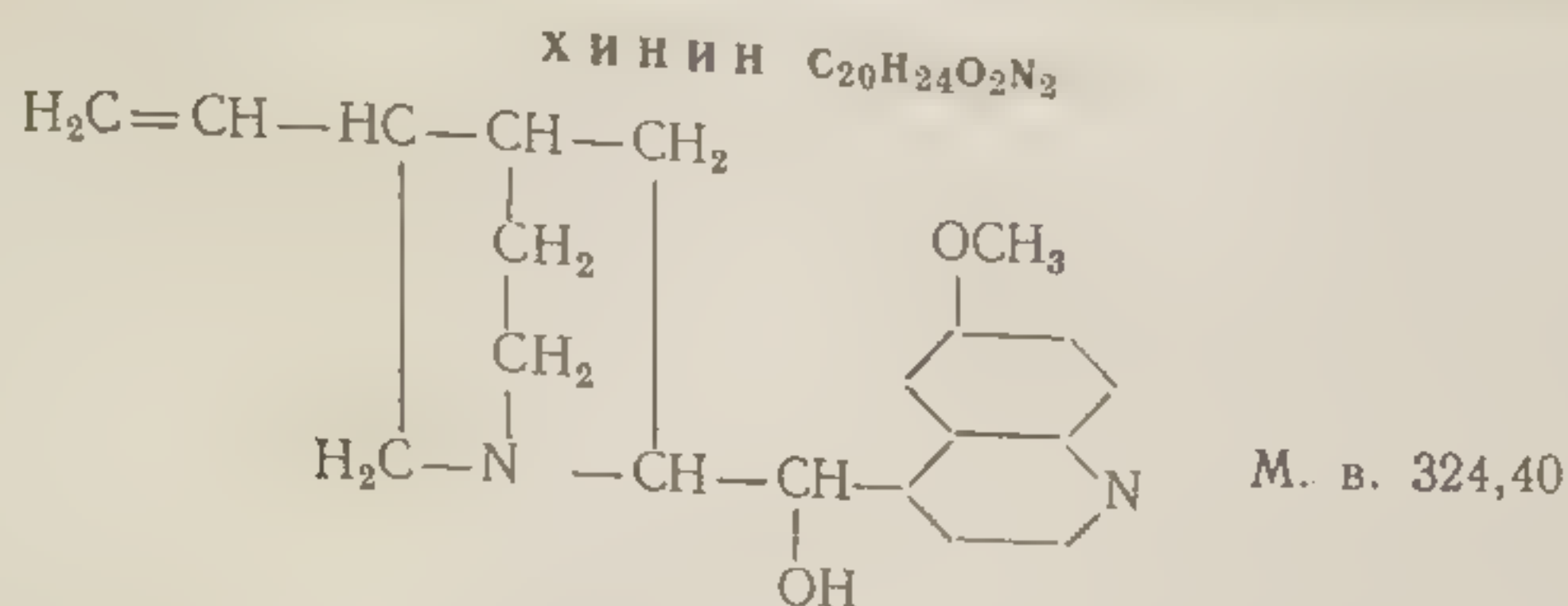
Концентрированная серная кислота дает желтый раствор физостигмина; сернованадиевая кислота—зелено-желтую окраску, переходящую в карминово-красную и наконец в желто-коричневую; серноселеновая кислота—коричнево-желтую, при нагревании коричневато-красную. Концентрированная азотная кислота дает желтый раствор, изменяющийся затем в оливково-зеленый; остаток после выпаривания окрашен в киноварно-красный цвет, позднее изменяющийся в зеленый.

Раствор соли физостигмина (сернокислой) дает осадок при действии иодида калия, реактивов Майера и Драгендорфа, иодида калия-кадмия, иодида калия-цинка, хлорного золота и фосфорномолибденовой кислоты.

а) Физостигмин нейтрализуют разбавленной серной кислотой и нагревают, добавив аммиак, на водяной бане; раствор окрашивается сначала в красный, затем последовательно в красно-желтый, зеленый и синий цвет; после выпаривания остаются синие кристаллы.

б) Несколько миллиграммов соли физостигмина растворяют на часовом стекле в нескольких каплях подогретого раствора аммиака и выпаривают на водяной бане. Одну часть остатка растворяют в 90-процентном спирте и пересыщают уксусной кислотой. Спиртовый раствор окрашивается в синий цвет, который после добавления уксусной кислоты изменяется в красный с сильной флуоресценцией. Другую часть остатка растворяют в капле серной кислоты, постепенно разбавляют 90-процентным спиртом и дают последнему испариться. Раствор в серной кислоте окрашен в зеленый цвет, изменяющийся при разбавлении спиртом в красный и после испарения спирта снова становящийся зеленым.

Имеется описание весьма чувствительной и исключительно специфической реакции открытия физостигмина [50].



Хинин в зависимости от условий может кристаллизоваться с 1, 2 или 3 молекулами кристаллизационной воды. Безводный хинин плавится при 173° . Он легко растворим в спирте, эфире, хлороформе и сероуглероде, труднее — в бензоле; хинин плохо растворяется в воде, 1 часть безводного хинина при 15° растворяется в 1960 частях воды (1 часть водного — в 1670 частях). Хинин вращает плоскость поляризации влево; величина угла вращения зависит от концентрации раствора и рода растворителя.

$[\alpha]_D^{15}$ безводного хинина $= -158^\circ$ ($c=2,136$ при 15°).

Растворы хинина в разбавленной серной, муравьиной и уксусной кислотах обладают синей флуоресценцией, которая подавляется галоидоводородными кислотами, тиосульфатом и т. д.

Хлористоводородный хинин $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$, белые игольчатые кристаллы с горьким вкусом, растворяется в 3 частях спирта или 32 частях воды. Его растворы бесцветны, имеют нейтральную реакцию и не флуоресцируют. Сернокислый хинин $2C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$, белые, тонкие, легко выветривающиеся кристаллы с горьким вкусом; растворяется в 6 частях 90-процентного спирта, в 800 частях воды при 20° и 25 частях кипящей воды. Растворы сернокислого хинина бесцветны, имеют слабощелочную реакцию и показывают сильную синюю флуоресценцию. Хинин бисульфат $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$, бесцветные ромбические призмы с горьким вкусом, растворяется в воде и спирте, имеет кислую реакцию. Иодид смешанной сернокислой и иодистоводородной соли хинина $4C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 2HJ \cdot J_4$, герпатит, образуется в виде блестящих листочков с металлическим блеском при смешении 10 частей сернокислого хинина, растворенного в смеси из 192 частей уксусной кислоты ($d=1,042$) и 48 частей 90-процентного спирта, с 6 частями 10-процентного спиртового раствора иода. Эти кристаллы в проходящем свете кажутся бледнооливково-зелеными, в отраженном свете — цвета шпанских мух с металлическим блеском; они поляризуют свет в пять раз сильнее, чем турмалин, и кажутся в зависимости от направления то красными, то зелеными. Разлагается водой и некоторыми кислотами, например фосфорной.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Концентрированная серная кислота, реактив Эрдмана, серномолибденовая кислота, сернованадиевая кислота с хинином окраски не дают. Хинин осаждают очень многие реактивы, например фосфорновольфрамовая кислота, фосформолибденовая кислота, реактивы Майера и Драгендорфа, роданид калия-платины, пикриновая кислота.

а) Реакцию образования таллейохина можно считать наиболее специфичной для хинина. 5 мл раствора, приготовленного из 0,1 г сернокислого хинина в 80 мл воды, смешивают с 1 мл разбавленной бромной воды (1 : 4) и добавляют 2 мл (во всяком случае, избыток) раствора аммиака. В присутствии хинина появляется зеленая окраска.

Помимо хинина эту реакцию дают следующие алкалоиды хинной коры: хинидин, гидрохинин, купреин и его изомер апохинин. Вместо бромной воды можно применять и хлорную воду, а также двуокись свинца. Если раствор

хинина, обработанный бромной водой, не смешивать сразу с аммиаком, а налить последний на поверхность раствора, то в месте соприкосновения растворов появляется зеленое кольцо, ниже—красное кольцо; остальной раствор сохраняет желтую окраску. Этой реакции препятствует присутствие кофеина и антипирина; при соотношении 3 части кофеина на 2 части хинина или 2 части антипирина на 1 часть хинина зеленая окраска уже не появляется.

В присутствии корок горького померанца, например в хинных настойках, обнаружить хинин при помощи описанной реакции не удастся [24], так как вещества, входящие в состав корки, дают при действии хлора или брома коричневую окраску, затемняющую цветную реакцию, свойственную хинину.

б) 10 мл водного раствора хинина или его соли подкисляют каплей 10-процентной уксусной кислоты и обрабатывают 1 мл хлороформа, а затем при встряхивании разбавленной бромной водой (1 : 10) до слабой, но устойчивой желтой окраски. На каждые x каплей прибавленного раствора бромной воды добавляют $x/5$ каплей 10-процентного водного раствора ферроцианида калия и затем разбавленный раствор аммиака (1 : 10) до слабощелочной реакции. При концентрациях хинина $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ хлороформный слой окрашивается в красный или розовый цвет, при более высоких концентрациях появляется осадок, большая часть которого растворена в хлороформе [25]. Этой реакции не дают как другие алкалоиды хины, так и стрихнин, морфин, наркотин, папаверин, кокаин, атропин, кофеин и некоторые лекарственные вещества—аспирин, уретан, фенацетин и т. д. Наоборот, бруцин дает розовую окраску, нарцеин—оранжево-желтую окраску. Хинин, находящийся в смеси с антипирином или пирамидоном, извлекается предварительно из аммиачного раствора хлороформом, а затем из хлороформного раствора 1-процентной уксусной кислотой. Полученный раствор может быть далее применен для производства испытания. Эта реакция также считается специфичной реакцией на хинин.

Флуоресценцию растворов сернокислого хинина предложено использовать при производстве судебно-медицинских анализов [26].

Об открытии в хинине и хинидине небольших количеств хинных алкалоидов, не содержащих метоксилов, например цинхонидина в хинине, см. [27].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Определение суммы алкалоидов в коре хинного дерева или в фармацевтических препаратах не представляет больших затруднений и производится по методу, изложенному на стр. 400. Значительно труднее определить количество самого хинина в смесях различных алкалоидов хины. В течение ряда лет было предложено большое число методов, но ни один из них нельзя считать полностью удовлетворительным. Причина этого лежит отчасти в том, что ряд разработанных методов преследует технические цели, и поэтому в них особое значение придается скорости определения и возможности обойтись без кропотливых приемов работы. Наиболее старый метод, предложенный Шмидтом, и позднее измененный Гилле, основан на большей растворимости хинина в эфире по сравнению с другими алкалоидами. Описание метода определения суммы хинных алкалоидов, а также хинина, гидрохинина и цинхонидина см. [28].

Предложен бромметрический метод определения и испытания чистоты хинных алкалоидов, содержащих винильную группу (хинин, хинидин, цинхонин, цинхонидин и купреин) [29].

ЛИТЕРАТУРА

1. Formanek, Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 36, 600 (1895).
2. Levine V. E., Fulton Ch., Journ. Lab. Clin. Med., 14, 350 (1929); Zbl., I, 2089 (1929).
3. Fulton Ch. C., Amer. J. Pharmac., 104, 244 (1932); Z. analyt. Chem., 99, 381 (1934).
4. Massatsch C., Pharmaz. Ztg., 83, 210 (1947).
5. Grutterink A., Z. analyt. Chem., 51, 175 (1912).

6. Eder R., Die Mikrosublimation im luftverdünnten Raum, Dissertation, Zürich, 1912.
7. Bertrand, Compt. rend., 128, 743 (1899).
8. Ribaut H., Bull. sci. pharmacol., 17, 634 (1910); Z. analyt. Chem., 56, 123 (1917).
9. Spallino R., Gazz. chim. Ital., 43, 482 (1914); Z. analyt. Chem., 56, 124 (1917).
10. Matthes H., Rammstedt O., Z. analyt. Chem., 46, 565 (1900).
11. Medicus-Poethke, Kurze Anleitung zur Massanalyse, 13 Aufl., S. 70.
12. Kippenberger, Z. analyt. Chem., 39, 201 (1900).
13. Wales H., Ind. Eng. Chem., 18, 390 (1926); Z. analyt. Chem., 78, 66 (1929).
14. Reimers R., Arch. Pharmaz., 273, 140 (1935).
15. Scholtz M., Arch. Pharmaz., 237, 71 (1899); Z. analyt. Chem., 38, 226, 278 (1899); Kippenberger, Z. analyt. Chem., 38, 230, 280 (1899).
16. Taigner E., Z. analyt. Chem., 58, 346 (1919).
17. Wojahn H., Erdelmeier K., Apotheker-Ztg., 54, 226, 783, 1224 (1939).
18. Dichgans H., Z. analyt. Chem., 60, 276 (1921); Rapp, ibid., S. 279.
19. Dieterle H., Arch. Pharmaz., 261, 77 (1923).
20. Schulek E., Szeghő F., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 72, 497 (1931).
21. Richter, Arch. Pharmaz., 252, 192 (1914).
22. Awe W., Brachvogel R., Pharmaz. Ztg., 81, 488 (1936).
23. Neugebauer H., Brunner K., Pharmaz. Ztg., 82, 1212 (1937); ibid., 81, 1417 (1936).
24. Guiges, Z. analyt. Chem., 47, 447 (1908).
25. Monnet R., J. pharmac. chim., (8) 18, 94 (1933); Z. analyt. Chem., 100, 78 (1935).
26. Косякова С. А., ЖАХ, 2, 27 (1947).
27. Merz K. W., Hoffmann A., Arch. Pharmaz., 276, 388 (1938).
28. Eder R., Ruckstuhl, Pharm. Acta Helv., 18, 376 (1943).
29. Schulek E., Kovács J., Magyar gyorgys Zerestudomanqi Torsasa Ertasitoje, 16, 334 (1940); Z. analyt. Chem., 121, 21 (1941).
30. Goris A., Calmeta A., Bull. Sci. Pharmacol., 39, 69 (1932); ref. Z. analyt. Chem., 95, 110 (1933).
31. Young J. L., Amer. J. Pharm., 103, 709 (1931); ref. Z. analyt. Chem., 95, 111 (1933).
32. Lettré H., Z. angew. Chem., A59, 218 (1947).
33. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 72, 481 (1931).
34. Valentin H., Z. Unters. Lebensmittel, 77, 248 (1939).
35. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 72, 481 (1931).
36. Boie H., Pharmaz. Ztg., 75, 968 (1930).
37. Heeger E. F., Poethke W., Der Mohn, Anbau, Chemie, Verwendung, Berlin, 1947 (4 Beihefte zum 1. Ergänzungsband der Pharmazie).
38. Ekkert L., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 74, 24 (1933); 75, 545 (1934).
39. Awe W., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 77, 157 (1936).
40. Awe W., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 86, 164 (1947).
41. Bauer K. H., Hildebrandt H., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 78, 341 (1937).
42. Winterfeld K., Dörle E., Rauch C., Arch. Pharmaz., 275, 445 (1937).
43. Mannich C., Arch. Pharmaz., 273, 199 (1935).
44. Mannich C., Arch. Pharmaz., 280, 386 (1942).
45. Nicholls, Analyst, 62, 440 (1937); Eder R., Wäckerlin E., Quart. J. Pharmac. Pharmacol., 10, 680 (1937); Winterfeld K., Dörle E., Rauch C., Arch. Pharmaz., 275, 445 (1937).
46. Wüest H. M., Frey A. J., Festschrift Emil Barell, Basel, 1936, S. 556.
47. Wangerin, Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 47, 599, 795 (1906).
48. Bamford F., Analyst, 56, 586 (1931).
49. King J., Analyst, 56, 498 (1931).
50. Pesez M., J. pharmac. chim., 1942, II, 9 ser., No 8/9, 303; ref. Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 83, 596 (1942).
51. Javillier M., Bull. sci. pharmacol., 17, 629 (1910); ref. Z. analyt. Chem., 56, 123 (1917).
52. Pfyl-Schmitt, Ztschr. Unters. Lebensmittel, 54, 60 (1927).
53. Rasmussen B. H., Kofoed H., Dans Tidsskr. Farmac., 18, 1233 (1944); ref. Zbl. I, 1152 (1945).
54. Staikoff Z., Z. Unters. Lebensmittel, 84, 492 (1942).
55. Wahl R., Tabak-Forschung, 1949, 3.
56. Дроздов Н. С., Матеранская Н. П., ЖАХ, 2, 17 (1947).
57. Verda, Hersfeld, Z. analyt. Chem., 118, 9 (1939—1940).
58. Wieland H., Huisgen R., Rubenik R., Ann., 559, 191 (1948).
59. Francois A., Bull. soc. pharmac. Bordeaux, 68, 158 (1930); ref. Z. analyt. Chem., 95, 374 (1933).
60. Krauss, Z. angew. Chem., 44, 946 (1931).
61. Poethke W., Arch. Pharmaz., 275, 357, 571 (1937); 276, 170 (1938); 282, 56 (1944).
62. Heiduschka, Muth, Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 68, 338 (1927).

Глава XXV

ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОПЕНТАНОПЕРГИДРОФЕНАНТРЕНА

К группе производных циклопентанопергидрофенантрена принадлежат такие важные природные вещества, как стерины, витамины D, сердечные гликозиды, желчные кислоты, половые гормоны.

В этой главе рассматриваются стерины, желчные кислоты и сердечные гликозиды. Описание витаминов D перенесено в главу о витаминах (стр. 447).

СТЕРИНЫ

Наиболее важное значение в анализе имеют следующие стерины: стерин животного происхождения (зоостерин)—холестерин и растительные стерины (фитостерины)—эргостерин, стигматерин и ситостерин. Последний не представляет собой, как оказалось, индивидуального вещества и к настоящему времени из него удалось выделить три различных ситостерина, обозначаемых как α -, β - и γ -ситостерины.

Для открытия присутствия стеринов применяются как цветные реакции, так и реакции осаждения. Окраска, появляющаяся при некоторых цветных реакциях, различается у отдельных стеринов как по цвету, так и по интенсивности.

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакция Сальковского. Несколько миллиграммов стерина растворяют примерно в 2 мл хлороформа и подслаивают 3—5 мл серной кислоты. В присутствии холестерина хлороформный слой окрашивается в кроваво-красный цвет, через некоторое время изменяющийся в пурпурно-красный; в сернокислотном слое появляется зеленая флуоресценция. Стигматерин дает оранжевую и ситостерин красную окраску. Эргостерин дает так называемую обратную реакцию Сальковского. Серная кислота, прибавленная к хлороформному раствору эргостерина, окрашивается в красный цвет, в то время как хлороформный слой остается бесцветным.

Реакция Либермана—Бурхардта. Несколько миллиграммов стерина растворяют в 2—3 мл хлороформа, добавляют, иногда при охлаждении, 10 капель уксусного ангидрида и 2—3 капли серной кислоты. В присутствии холестерина появляется розово-красная окраска, переходящая затем (через промежуточную синюю) в зеленую. Эргостерин дает вначале синюю, затем зеленую окраску; стигматерин—через несколько минут синюю, переходящую в зеленую; ситостерин—через несколько минут фиолетовую, переходящую в синюю.

Реакция с концентрированной серной кислотой и перекисью бензоила. Несколько миллиграммов стерина растворяют в 3 мл уксусной кислоты и добавляют крупинку перекиси бензоила. Смесь нагревают до кипения и по охлаждении приливают 4 капли концентрированной серной кислоты. Холестерин дает сначала зеленую окраску, переходящую затем в синюю, эргостерин дает вскоре исчезающую желтую окраску; стигматерин, так же как и сито-

стерин, ведет
появляется н
Реакция с
мов стерина р
ацетила и кру
тят в течени
эргостерин—
розоватого
ным. Окраше
стерина и
оранжево-кра
Реакция
спирта, доба
и приливают
створы перем
материн—к
рин—сначала
затем коричне

Стерины
тонины [1],
на их исходн
кипящим кс
то в растворе
гильзе остае
ным паром

В раст
распадаются
ден добавле
в чистом ви
осаждением
уксусным а
ботки реакт
Дигитонин

Реак
кристалли
при 100°,
вают раст
Ход
рина, соде
50 мл так
1-процент
в течение
ный тигел
женный н
стерина, п
пробу пр

* Эта
32, 363 (1
28 К. Бауе

стерин, ведет себя подобно холестерину, но окраска в случае этих стеринов появляется несколько медленнее.

*Реакция с хлористым ацетилом и хлоридом цинка**. Несколько сантиграммов стерина растворяют в 2 мл уксусной кислоты и добавляют 1 мл хлористого ацетила и крупинку свежеплавленного безводного хлорида цинка; смесь кипятят в течение нескольких минут. Холестерин дает эозиново-розовую, а эргостерин—коричневатую окраску, ситостерин вызывает появление слегка розоватого оттенка, в присутствии стигмастерина раствор остается бесцветным. Окрашенные растворы, полученные в присутствии холестерина, эргостерина и ситостерина, показывают в свете кварцевой лампы красивую оранжево-красную флуоресценцию.

Реакция с фурфуролом и серной кислотой. 10 мг стерина растворяют в 5 мл спирта, добавляют 5 капель 0,5-процентного спиртового раствора фурфурола и приливают на дно концентрированной серной кислоты. По охлаждении растворы перемешивают. Холестерин дает красную, переходящую в синюю, стигмастерин—красновато-коричневую, также переходящую в синюю, ситостерин—сначала розовую, затем синюю, эргостерин—коричневато-розовую, затем коричневую окраску.

РЕАКЦИЯ ОСАЖДЕНИЯ

Стерины дают в спиртовом растворе с дигитонином нерастворимые дигитониды [1], которые в соответствующих условиях снова могут быть разложены на их исходные компоненты. С этой целью наиболее целесообразно пользоваться кипящим ксилолом. Если разложение проводить в экстракционном приборе, то в раствор ксилола переходит весь стерин, в то время как экстракционной гильзе остается нерастворимый ксилоле дигитонин. Ксилол отгоняют с водяным паром и получают обратно стерин.

В растворе пиридина дигитониды уже на холоду достаточно хорошо распадаются на компоненты; из этого раствора дигитонин может быть осажден добавлением эфира [2]. Стерин остается в растворе и может быть получен в чистом виде после отгонки эфира и пиридина, лучше всего в вакууме или осаждением водой. Дигитониды могут быть разложены и при кипячении с уксусным ангидридом, причем стерин одновременно ацетируется. После обработки реакционной смеси водой уксуснокислый эфир стерина извлекают эфиром. Дигитонин осаждает только свободные стерины, но не их сложные эфиры.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

ДИГИТОНИДОВЫЙ МЕТОД

Р е а к т и в ы. 1-процентный раствор дигитонина в 96-процентном спирте; кристаллический дигитонин предварительно высушивают в течение 2 час. при 100°, затем растворяют при нагревании на водяной бане и отфильтровывают раствор от выпавших хлопьев.

Х о д о п р е д е л е н и я. Для анализа применяют растворы холестерина, содержащие в 100 мл 96-процентного спирта около 0,01 г холестерина. 50 мл такого раствора нагревают на водяной бане и обрабатывают затем 50 мл 1-процентного раствора дигитонина. После осаждения смесь оставляют стоять в течение ночи, отсасывают осадок через маленький взвешенный фильтровальный тигель, высушивают при 90—100° и взвешивают. Найденный вес, умноженный на 0,2432, равен весу холестерина. Чтобы определить сумму холестерина, присутствующего как в свободном виде, так и в виде сложного эфира, пробу предварительно омыляют. Навеску пробы растворяют в абсолютном

* Эта реакция была предложена русским ученым Л. А. Чугаевым [ЖРФХО, 32, 363 (1900)].—Прим. ред.

спирте, добавляют металлический натрий и нагревают до кипения на песчаной бане в течение 4 час. После разбавления водой извлекают в подходящем экстракционном приборе эфиром. Эфирный раствор высушивают сульфатом натрия, отгоняют эфир и в остатке осаждают холестерин дигитонином, как указано выше. Проведенное предварительно в отдельной пробе определение содержания свободного холестерина позволяет по разнице вычислить и количество этерифицированного холестерина.

Для определения малых количеств холестерина, особенно в биологических жидкостях, разработаны объемные методы анализа. Эти методы основаны или на окислении дигитонида титрованным раствором бихромата калия в присутствии серной кислоты, или на окислении избытка дигитонина, остающегося после осаждения дигитонида.

Существует еще один метод, в котором определяется иодометрически гексоза, полученная при расщеплении дигитонина [3].

Для колориметрического определения холестерина [4] рекомендуется использовать окраску, которую он дает с уксусным ангидридом и серной кислотой или хлористым ацетилом в присутствии хлорида цинка. Образование осадка дигитонидов послужило основой нефелометрического метода [5].

ОТКРЫТИЕ ФИТОСТЕРИНА В ПРИСУТСТВИИ ХОЛЕСТЕРИНА

Реакция открытия фитостерина в присутствии холестерина позволяет обнаружить подмесь растительного масла в животном жире. Метод основан на выделении стеринов в виде дигитонидов и разложении последних с одновременным превращением в эфиры уксусной кислоты. Температуры плавления уксусных эфиров холестерина и фитостеринов настолько различны, что легко позволяют обнаружить эти стерины при совместном присутствии.

Осаждение в виде дигитонидов. 50 г масла или жира нагревают в колбе емкостью 500 мл, покрытой часовым стеклом, в течение 30 мин. на кипящей водяной бане со 100 мл спиртового раствора едкого кали [200 г едкого кали (без примеси парафина) растворяют в 70-процентном спирте и доводят объем до 1 л]. Полученный раствор мыла разбавляют равным объемом горячей воды, обрабатывают 50 мл соляной кислоты (25-процентной) и нагревают до тех пор, пока все жирные кислоты не всплывут наверх в виде прозрачного слоя. Смесь фильтруют через фильтр, предварительно наполовину наполненный горячей водой и помещенный в воронку для горячего фильтрования. Когда стечет водный слой, остаток жирных кислот переносят на новый сухой фильтр, отфильтровывают в стакан емкостью 200 мл, подогревают до 70° и обрабатывают при продолжительном перемешивании при температуре 70° 25 мл раствора, содержащего 1 г дигитонина в 100 мл 96-процентного спирта. Если в течение 30 мин. не будет замечено образования осадка, то результаты пробы можно считать отрицательными. В противном случае к теплой смеси прибавляют 20 мл хлороформа, отсасывают осадок через нагретую предварительно воронку с плотно прилегающим фильтром, промывают три раза хлороформом и эфиром для удаления жирных кислот, высушивают фильтр вместе с осадком в течение 10 мин. при 100°, снова промывают эфиром и высушивают при той же температуре.

Получение ацетатов. Осадок дигитонидов в течение 10 мин. нагревают до кипения с 3—5 мл уксусного ангидрида в пробирке, снабженной холодильной трубкой; еще горячий раствор разбавляют 4-кратным по объему количеством 50-процентного спирта и охлаждают под током воды. Через 15 мин. отфильтровывают выпавший осадок ацетатов стеринов, промывают его 50-процентным спиртом, растворяют в небольшом количестве эфира и высушивают в маленькой чашечке.

Определение температуры плавления ацетата (проба на присутствие ацетата фитостерина). Остаток ацетатов представляет собой на холоду

мутную твердую массу, цвет и при окислении в чашку часового количества, 10—25 мл). Пока со-

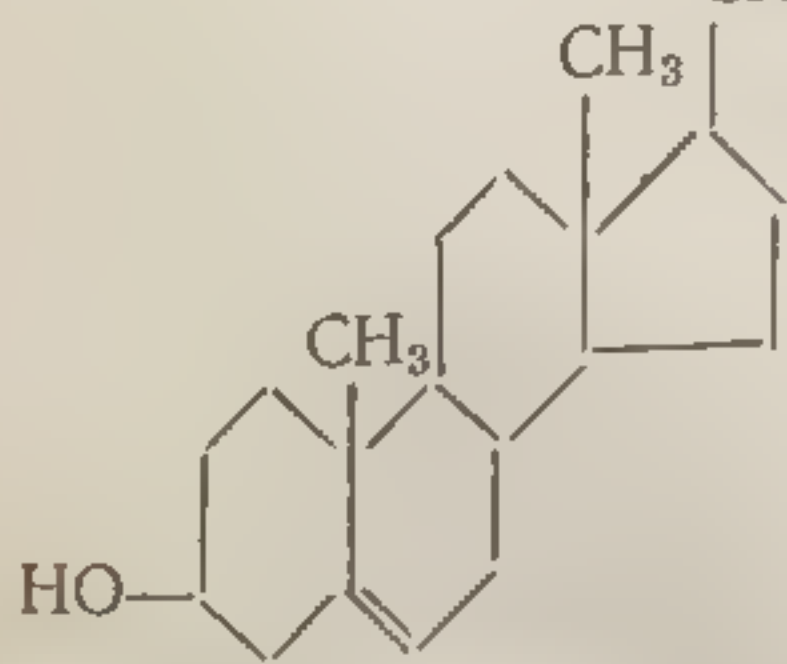
держат закрыв пробирку сразу, а то и приходится до растворителя. Последний от него из чашечки том, прили на глиняной где снова р и вторично не рекомен до комнатн должны в на щее в на раз. Крис целесообразной бумага каплями с ратуру пл метода то ние вполн ратуры п измерения имеющего ней мере ководство ветствующ Точн венно пр тата хол 117° или стерина,

Бе криста криста

мутную твердую массу, окрашенную по большей части ■ светлокоричневый цвет и приобретающую смолистый вид при нагревании. Этот остаток, закрыв чашку часовым стеклом, нагревают с абсолютным спиртом, взятым ■ таком количестве, которое необходимо для растворения сложных эфиров (около 10—25 мл), и дают прозрачному раствору кристаллизоваться.

Пока содержимое чашки не охладится до комнатной температуры, чашку держат закрытой часовым стеклом; образование осадка должно начаться не сразу, а только через 1—2 часа после охлаждения, ■ противном случае приходится добавлять растворитель. Когда испарится от половины до двух третей растворителя ■ большая часть ацетатов стеринов выпадет в виде осадка, последний отфильтровывают через маленький фильтр, собирая последние остатки его из чашечки при помощи шпателя и смывая их дважды 96-процентным спиртом, приливаемым ■ количестве 2—3 мл. Развернутый фильтр высушивают на глиняной пористой тарелке, а затем осадок переносят обратно в чашечку, где снова растворяют в 2—10 мл спирта в зависимости от количества осадка и вторично дают кристаллизоваться. При вторичной кристаллизации также не рекомендуется снимать часовое стекло, прежде чем раствор не охладится до комнатной температуры. Кристаллы снова отделяют фильтрованием, и продолжают подобную кристаллизацию до тех пор, пока это позволяет имеющееся в наличии количество вещества, но во всяком случае не меньше четырех раз. Кристаллическую кашицу, полученную после третьей кристаллизации, целесообразнее не собирать на фильтре, ■ поместить на кусочек фильтровальной бумаги, положенной на глиняную тарелку, ■ увлажнить несколькими каплями спирта. После третьей кристаллизации начинают определять температуру плавления ацетата по методу Бомера [22], но в отличие от основного метода только в одном капилляре с целью экономии вещества; такое упрощение вполне допустимо, так как данные, полученные при определении температуры плавления, контролируются после следующей кристаллизации. Если измерение температуры производится при помощи укороченного термометра, имеющего показания шкалы от 100 до 150° ■ погруженного в жидкость по крайней мере до деления, отвечающего 116°, то найденной температурой можно руководствоваться непосредственно без поправок. В других случаях вносят соответствующую поправку на выступающий столбик ртути.

Точкой плавления ацетата считается та температура, при которой мгновенно происходит полное расплавление. Температура плавления чистого ацетата холестерина 114—114,8° (исправленная). Начало плавления ацетата при 117° или при более высокой температуре указывает на примесь ацетата фитостерина, а таким образом, и на примесь растительного масла.

ХОЛЕСТЕРИН $C_{27}H_{46}O$ 

М. в. 386,64

Безводный холестерин кристаллизуется в виде тонких игл; с 1 молекулой кристаллизационной воды—в виде прозрачных табличек; из уксусной кислоты кристаллизуется с 1 молекулой уксусной кислоты; т. пл. 145,5—147,4°; 148,5°*;

* Словарь органических соединений, т. I, Издательство, 1949, стр. 544.

холестерин легко растворяется в эфире, бензоле, хлороформе, пиридине и сероуглероде; нерастворим в воде, щелочных растворах и разбавленных кислотах; в кипящем спирте растворяется в отношении 1 : 9; $[\alpha]_D = -31,59^\circ$ в эфирном растворе.

Холестерин дает с бромом в уксусной кислоте дибромид, длинные иглы, т. пл. $124-125^\circ$. Иодное число холестерина колеблется в зависимости от условий определения. Определение бромных чисел по Винклеру, Розенмунду и Кунгену, Кауфману дает лучшие результаты, чем определение иодных чисел по Гюблю и Вийсу [6].

С хлоридом лития в пиридине холестерин дает нерастворимое двойное соединение, кристаллизующееся в виде игольчатых призм (т. пл. 140°) и разлагающееся при кипячении с водой.

Уксуснокислый эфир $C_{27}H_{45}OSOCN_3$, моноклинные призмы или иглы, т. пл. $114,3-114,8^\circ$ (исправленная); бензойный эфир $C_{27}H_{45}OSOC_6H_5$, прямоугольные таблички, т. пл. $145,5-151,0^\circ$.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Реакции с серной кислотой, с уксусным ангидридом—серной кислотой, перекисью бензоила—серной кислотой, хлористым ацетилом—хлоридом цинка, фурфуролом—серной кислотой см. на стр. 432.

РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ

а) Для открытия холестерина пригодна реакция образования дибромиды холестерина. Небольшое количество холестерина растворяют в возможно малом количестве эфира и обрабатывают раствором 5,0 г брома в 100,0 г уксусной кислоты до тех пор, пока раствор не окрасится в устойчивый коричневый цвет. Дибромид холестерина выделяется в виде длинных игл.

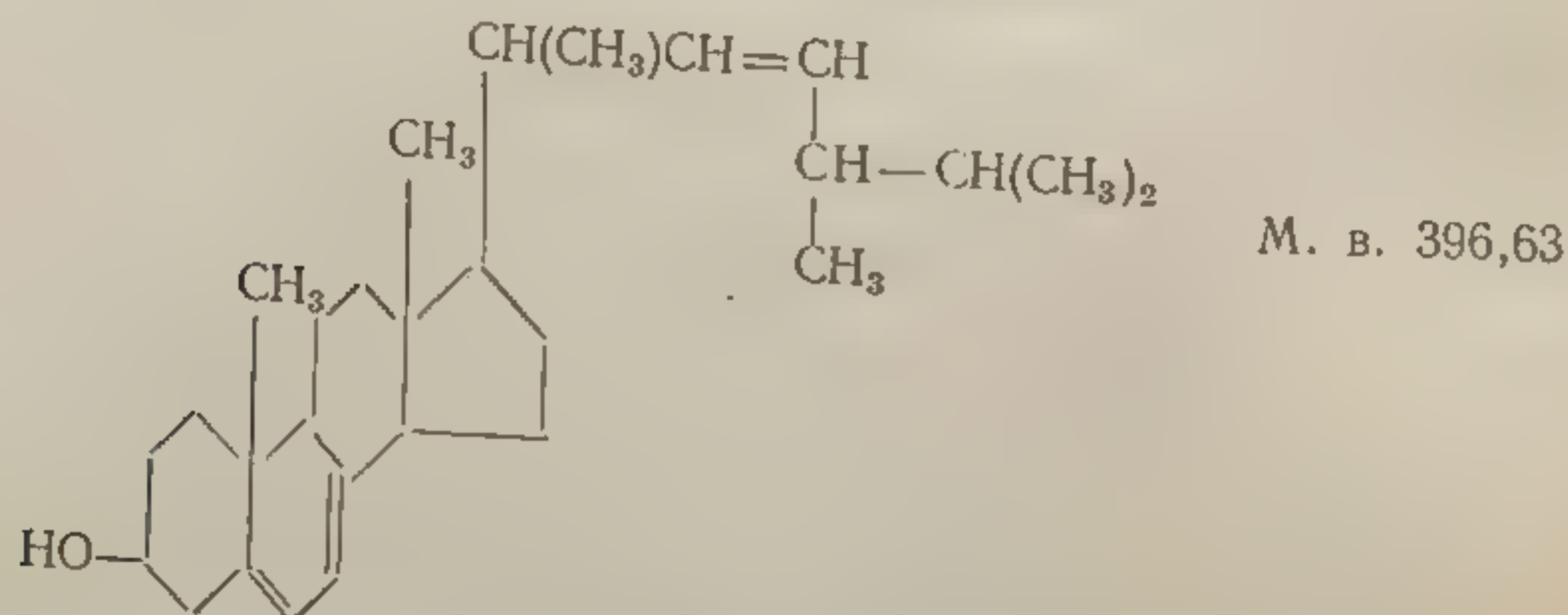
б) О получении нерастворимого в пиридине двойного соединения с хлоридом лития см. выше.

в) Об осаждении в виде дигитонида см. на стр. 433.

Количественное определение см. на стр. 433.

Микроопределение холестерина основано на окислении дигитонида хроматом серебра в серной кислоте с последующим иодометрическим титрованием избытка хромата [7].

ЭРГОСТЕРИН $C_{28}H_{44}O$



Эргостерин кристаллизуется из водного спирта с 1 молекулой воды в виде тонких серебристых листочков, из эфира—в виде игл, не содержащих воды; т. пл. 163° ; $[\alpha]_D = -132,0^\circ$ в хлороформе. Эргостерин дает в ультрафиолетовом

свете характерные полосы поглощения при 260, 269, 281 и 293 $m\mu$. Нерастворим в воде, трудно растворим в метиловом спирте и петролейном эфире; 1 часть эргостерина растворяется в 26 частях кипящего и 200 частях холодного этилового спирта, в 32 частях кипящего ацетона, в 50 частях холодного и в 28 частях кипящего эфира. Хорошо растворяется в хлороформе, уксусном эфире и бензоле.

Дает с дигитонином нерастворимый в спирте дигитонид [8]. Уксусный эфир $C_{28}H_{43}OSOC_2H_5$, т. пл. 173° ; $[\alpha]_D = -87,4^\circ$ в хлороформе; бензойный эфир $C_{28}H_{43}OSOC_6H_5$, т. пл. $163-165^\circ$.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

а) Р е а к т и в ы. 1) 10,0 г ацетата меди (II) растворяют в смеси из 40 частей чистейшего ацетона и 60 частей уксусного ангидрида; 2) полунасыщенный раствор безводного хлорида цинка в растворе уксусного ангидрида. Безводный хлорид цинка хранится под бензолом, его отбирают каждый раз при помощи никелевой ложки.

3,0 мл весьма разбавленного раствора эргостерина обрабатывают 0,5 мл раствора ацетата меди (II) и 1 мл раствора хлорида цинка в уксусном ангидриде и ставят смесь в водяную баню при 70° на 2—3 мин. Появляется устойчивая сине-фиолетовая окраска с сильной красной флуоресценцией. Чувствительность реакции 0,0001 мг [9].

б) Эргостерин и продукты его превращения дают с бромом в хлороформном растворе зеленую окраску (см. Ворвань, стр. 363). Холестерин и ситостерин в отличие от эргостерина этой окраски не дают [10]. 5 мл рыбьего жира растворяют в 10 мл хлороформа и обрабатывают 1 мл уксусной кислоты и 2,5 мл 10-процентного раствора брома в хлороформе; появляется зеленая окраска [10].

в) Несколько миллиграммов эргостерина растворяют в 3 мл хлороформа и добавляют такой же объем смеси из 9 частей трихлоруксусной кислоты и 1 части воды. Появляется красная окраска, постепенно переходящая в светлосинюю и наконец в зеленую [11]. О реакции эргостерина с ацетатом ртути и азотной кислоте см. [12].

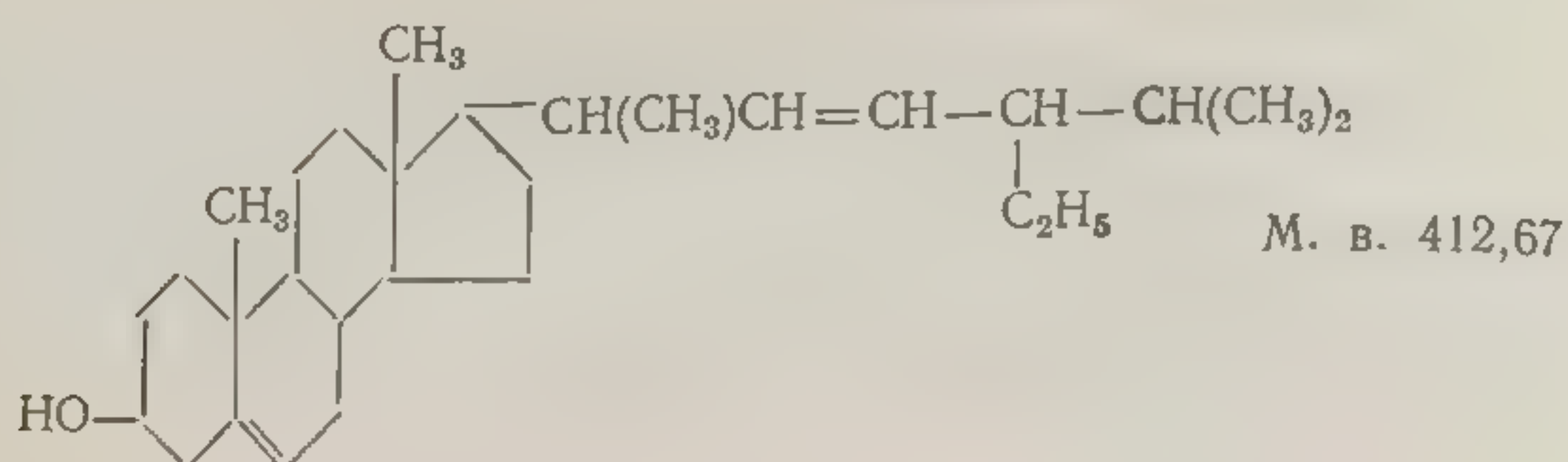
г) Хлорид сурьмы (III) окрашивает хлороформный раствор эргостерина в красный цвет [10].

д) 0,1 г эргостерина растворяют в 5 мл хлороформа и добавляют смесь из 2 г хлорида цинка и 2 мл уксусного ангидрида, хорошо перемешивают встряхиванием и дают осесть хлориду цинка. Чистый эргостерин окрашивает раствор в розовый цвет, который переходит в желтый и затем в зеленый; максимум интенсивности наступает через 30 мин.; облученный эргостерин дает сразу зеленую окраску [13]. Холестерин, стигмастерин и ситостерин не дают окраски.

О других цветных реакциях эргостерина и его эфиров см. [14].

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Осаждение эргостерина в виде дигитонида [8]. Около 175 мг эргостерина растворяют в 100 мл абсолютного спирта, 10 мл этого раствора обрабатывают при 15° 9,0 мл 1-процентного спиртового раствора дигитонина, затем перемешивают с 2 мл воды и оставляют стоять при комнатной температуре в течение 18 час. Осадок центрифугируют в течение 15 мин., декантируют и промывают 4,0 мл смеси из воды, ацетона и спирта. Осадок высушивают в вакууме над пятиокисью фосфора и взвешивают [8].

СТИГМАСТЕРИН $C_{29}H_{48}O$ 

Стигмастерин кристаллизуется в виде призматических игл с одной молекулой воды; т. пл. 170° ; $[\alpha]_D = -45,01^{\circ}$ в хлороформе, $-44,67^{\circ}$ — в эфире. Уксусный эфир $C_{29}H_{47}O-CO-CH_3$, т. пл. 141° ; бензойный эфир $C_{29}H_{47}O-CO-C_6H_5$, т. пл. 160° .

Тетрабромид ацетата стигмастерина (четырёх- и шестиугольные листочки) весьма мало растворим в метиловом и этиловом спиртах и уксусной кислоте, трудно растворим в ацетоне и эфире, легко — в хлороформе.

Для перекристаллизации пригоден горячий бензол. При $211-212^{\circ}$ разлагается, окрашиваясь в коричневый цвет.

Цветные реакции стигмастерина с хлороформом — серной кислотой и уксусным ангидридом — серной кислотой см. на стр. 432.

СИТОСТЕРИНЫ $C_{29}H_{50}O$

Как уже указывалось выше, известны 3 различных ситостерина. В табл. 32 приведены их физические свойства.

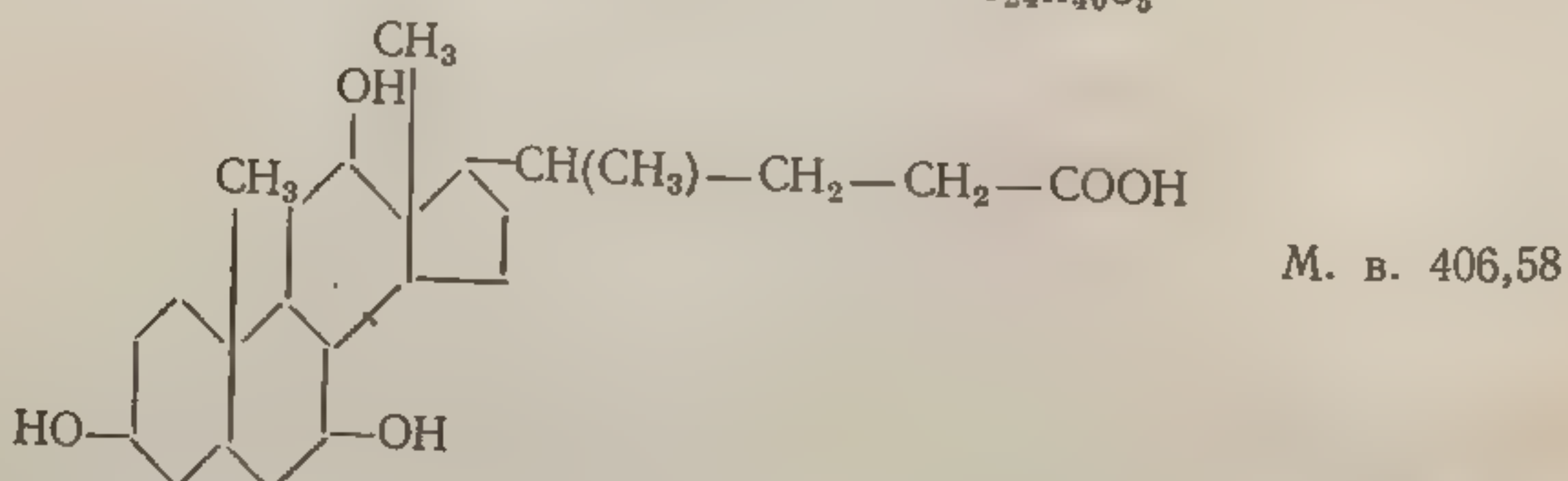
Таблица 32

Физические свойства ситостеринов

Ситостерин	Т. пл., $^{\circ}C$	$[\alpha]_D$	Уксусный эфир	
			т. пл., $^{\circ}C$	$[\alpha]_D$
α -Ситостерин	135—136	$-13,4$	127—128	$-17,2$
β -Ситостерин	139—140	$-36,1$	127—128	$-39,0$
γ -Ситостерин	142	$-44,8$	143	$-46,8$

О цветных реакциях ситостеринов см. на стр. 432.

ЖЕЛЧНЫЕ КИСЛОТЫ

ХОЛЕВАЯ КИСЛОТА $C_{24}H_{40}O_6$ 

Холевая кислота кристаллизуется из спирта в виде тетраэдрических кристаллов с 1 молекулой кристаллизационного спирта, из разбавленной уксусной кислоты — с 1 молекулой воды; теряет воду и спирт при нагревании до 130° ;

т. пл. 196—198°; $[\alpha]_D = +31,55^\circ$ в спиртовом растворе. 1 часть холевой кислоты растворяется в 4 000 частей холодной и 750 частях горячей воды, приблизительно в 20 частях спирта, 27 частях эфира, легко растворяется в уксусной кислоте. Имеет сладковато-горький вкус. Щелочные соли холевой кислоты легко растворимы в воде, труднее—в спирте; бариевая соль растворяется в спирте, труднее растворима в воде, свинцовая и серебряная соли почти нерастворимы в воде.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

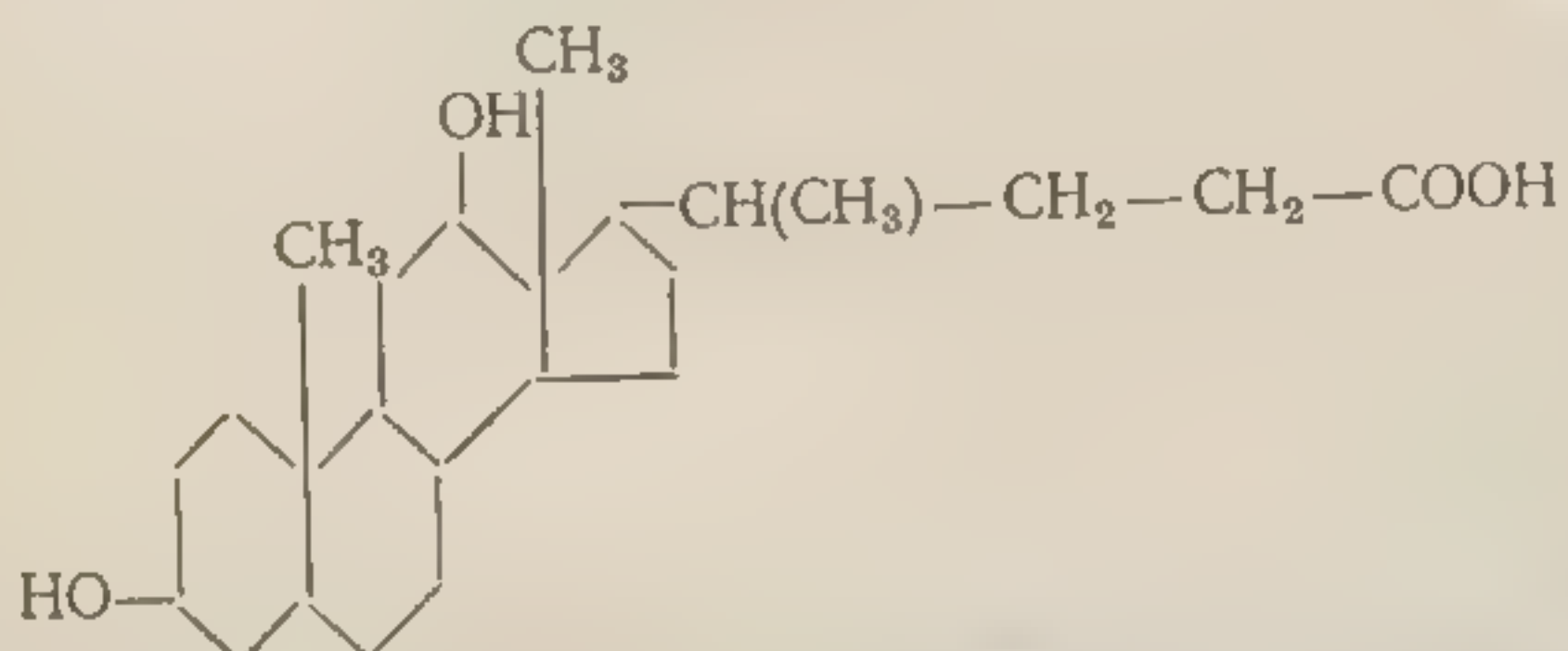
а) Несколько сантиграммов холевой кислоты растворяют в 0,5—1 мл спирта и прибавляют 1 мл 0,1 н. раствора иода. При последующем осторожном добавлении воды жидкость застывает в кристаллическую массу, состоящую из игл, которые в проходящем свете кажутся синими [15].

б) Раствор нескольких сантиграммов холевой кислоты в нескольких миллилитрах воды обрабатывают 10-процентным раствором сахара и прибавляют по каплям при перемешивании концентрированную серную кислоту; появляется вишнево-красная окраска, изменяющаяся в пурпурно-красную и затем в синевато-красную. Вместо сахара можно применять фурфурол [16].

в) Порошок холевой кислоты, внесенный в 25-процентную соляную кислоту, окрашивает последнюю в фиолетовый цвет, постепенно переходящий в зеленый и желтый [17].

г) Раствор холевой кислоты в концентрированной серной кислоте окрашен в красно-желтый цвет с зеленой флуоресценцией.

О методах оценки качества препаратов, содержащих холевую кислоту натрий, см. [18].

ДЕЗОКСИХОЛЕВАЯ КИСЛОТА $C_{24}H_{40}O_4$ 

М. в. 392,56

Дезоксихолевая кислота в отличие от холевой кислоты дает трудно растворимую бариевую соль.

Получение бариевой соли дезоксихолевой кислоты. Дезоксихолевую кислоту растворяют в разбавленном аммиаке и к прозрачному раствору приливают раствор хлорида бария. Соль бария выпадает в виде вязкой массы, кристаллизующейся при стоянии в виде красивых розеток.

Дезоксихолевая кислота дает с большим числом органических соединений в стехиометрических отношениях молекулярные соединения, называемые холеиновыми кислотами. В качестве компонентов холеиновых кислот встречаются преимущественно жирные кислоты, далее углеводороды, а также и такие соединения, как камфора и т. п.

Жирные кислоты дают соединения с дезоксихолевой кислотой в следующих молекулярных соотношениях: 1:1, 1:3, 1:4, 1:6, 1:8. При перекристаллизации из уксусной кислоты дезоксихолевая кислота выделяется в форме молекулярного соединения с уксусной кислотой состава 1:1, кристаллизующегося в виде призм, т. пл. 144°. Дальнейшие сведения см. [19].

ПОЛУЧЕНИЕ ХОЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

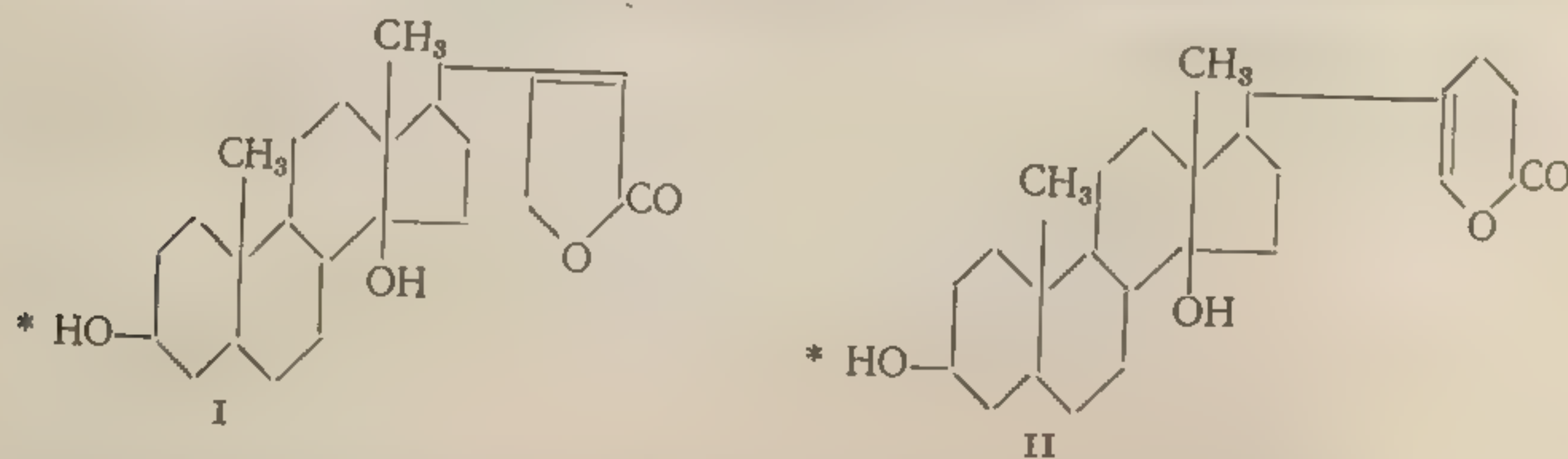
а) Приготавливают раствор мыла путем кипячения примерно 0,1 г высокомолекулярной жирной кислоты (пальмитиновой или стеариновой) с несколькими миллилитрами разбавленного раствора едкого натра и дают ему при

охлаждении застыть в студенистую массу. Затем добавляют несколько миллилитров раствора натриевой соли дезоксихолевой кислоты (полученного растворением в 2 н. растворе едкого натра дезоксихолевой кислоты или двойного соединения уксусная кислота—дезоксихолевая кислота) и перемешивают стеклянной палочкой; соль жирной кислоты при этом растворяется вследствие образования холеиновой кислоты.

б) К раствору кристаллика нафталина в небольшом количестве спирта осторожно приливают воду до появления молочной мути, и как только начнут выделяться более крупные кристаллы, тотчас добавляют несколько капель раствора соли дезоксихолевой кислоты. Раствор становится прозрачным вследствие образования нафталиндезоксихолевой кислоты.

СЕРДЕЧНЫЕ ГЛИКОЗИДЫ

Присутствующие во многих растениях сердечноактивные вещества (сердечные яды) принадлежат к гликозидам, агликоны которых являются производными циклопентанопергидрофенантрена. Сердечные гликозиды по роду агликонов могут быть распределены на две группы в зависимости от того, содержат ли эти агликоны C_{23} или C_{24} . Агликоны первой группы (формула I) имеют в боковой цепи ненасыщенное пятичленное лактонное кольцо, второй группы (формула II) — ненасыщенное шестишленное лактонное кольцо.



Обозначенная звездочкой вторичная гидроксильная группа является местом присоединения сахарного компонента. К первой группе принадлежат гликозиды дигиталиса, строфанта и олеандра; они дают реакцию Легалля и пробу Бальже. Ко второй группе принадлежат гликозиды морского лука, не дающие приведенных выше реакций.

Обзор сердечных ядов растительного происхождения см. [20].

Данные о гликозидах дигиталиса см. [21].

Реакция Легалля. Несколько миллиграммов гликозида растворяют в пиридине или спирте и добавляют свежеприготовленный 5-процентный раствор нитропруссиды натрия. После добавления щелочи появляется красная окраска.

ЛИТЕРАТУРА

1. Windaus, Ber., 42, 238 (1909); György v., Szent A., Biochem. Z., 136, 107 (1923); Hinrichs A., Klemm L., ibid., 210, 191 (1929); Manske R., ibid., 231, 103 (1931); Mühlbock O., Kaufmann C., ibid., 233, 222 (1931); Patzsch H., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 75, 98 (1934).
2. Schönheimer, Dam, Z. physiol. Chem., 215, 59 (1933).
3. Vasuda M., J. biol. Chem., 92, 303 (1931); Oskey R., ibid., Z. analyt. Chem., 91, 136 (1933); Turner M. E., ibid., 92, 495 (1931); Z. analyt. Chem., 91, 136 (1933).
4. Bernhard A., Dreker I. J., Z. analyt. Chem., 94, 445 (1933); Day E. M., Bolliger A., ibid., 446; Bernoulli, Helv. Chim. Acta, 15, 274 (1932); Milbradt W., Z. physiol. Chem., 216, 181 (1933).

5. Mühlbock O., Kaufmann C., Wolff R., Biochem. Z., 246, 229 (1932).
6. Dam H., Biochem. Z., 152, 101 (1924); Werner H., Z. Unters. Lebensmittel, 61, 321 (1931).
7. Oskey, Ruth, J. Biol. Chem., 88, 367 (1930); Turner, Z. analyt. Chem., 92, 495 (1933).
8. Pénaud, Hardy, J. pharm. chim. (8), 9, 145 (1929).
9. Brückner J., Biochem. Z., 270, 346 (1934); 274, 465 (1934).
10. Häussler E. P., Brauchli R., Helv. Chim. Acta., 12, 187 (1929); Z. analyt. Chem., 78, 381 (1929).
11. Rösenheim O., Biochem. J., 23, 47 (1929).
12. Rösenheim O., Biochem. J., 25, 74 (1931).
13. Meesemaeker R., Compt. rend., 190, 216 (1930); Z. analyt. Chem., 88, 237 (1932).
14. Christiani A., Anger V., Ber., 72, 1124 (1939).
15. Mylius, Ber., 28, 385 (1895).
16. Udransky, Z. physiol. Chem., 12, 370 (1888).
17. Hammarsten, Z. physiol. Chem., 61, 495 (1909).
18. Vastagh G., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 76, 189 (1935).
19. Wieland, Sorge, Z. physiol. Chem., 97, 1 (1916); Bödecker F., Ber., 53, 1853 (1920).
20. Tschesche R., Z. angew. Chem., A59, 224 (1947).
21. Heeger E. F., Poethke W., Pharmazie, 1, 166 (1946).
22. Böhmmer. Z. Nahrungs Genussm., 1, 22, 38 (1898).



Глава XXVI

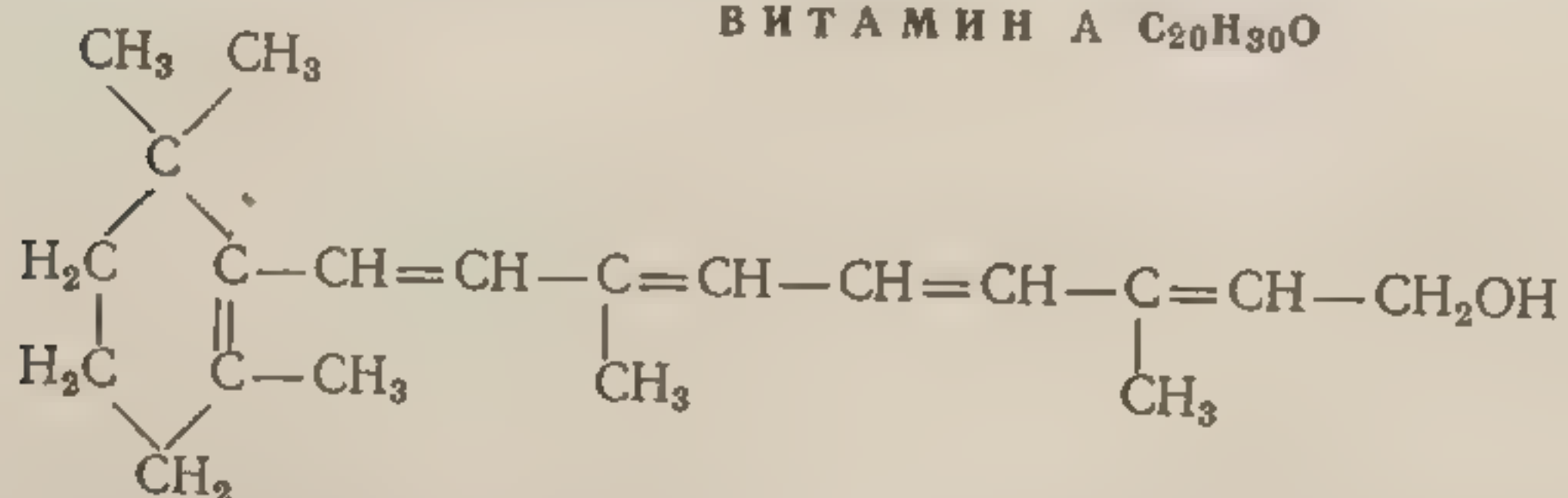
ВИТАМИНЫ

Витамины принадлежат к самым разнообразным классам органических соединений, и для них, понятно, не могут существовать какие-либо общие групповые реакции. Каждый из витаминов требует особого аналитического подхода. Имеющиеся химические реакции открытия и определения витаминов не во всех случаях дают достаточно точные данные, что часто заставляет обращаться к биологическим методам испытания, хотя также обладающим рядом недостатков.

В этой главе приводятся методы открытия и определения витамина А, витаминов группы В—анейрина, лактофлавина и антипеллагрического витамина, далее витаминов С, D и Е.

Исчерпывающее описание химических методов анализа витаминов см. [1]*.

ВИТАМИН А $C_{20}H_{30}O$



М. в. 286,44

Чистый витамин А представляет собой бледножелтые призмы, т. пл. 62—64°.

Реакция Карра—Прайса. Открытие витамина А в рыбьем жире.

Р е а к т и в: раствор хлорида сурьмы (III) в хлороформе. Обычный продажный хлороформ часто содержит небольшое количество спирта, прибавляемого для стабилизации. Поэтому хлороформ приходится тщательно очищать от спирта и высушивать. Хлороформ несколько раз взбалтывают с делительной воронке с дистиллированной водой и высушивают над прокаленным поташом. После фильтрования хлороформ отгоняют и отбрасывают первую четверть дестиллята. Перегнанный хлороформ сохраняют над прокаленным хлоридом кальция. Хлорид сурьмы (III) должен быть также тщательно очищен, обычно его перекристаллизовывают из горячего хлороформа. Реактив готовят, нагревая 30,0 г хлорида сурьмы с 100 мл чистого хлороформа и сливая раствор с остатка нерастворившегося хлорида сурьмы. Этот раствор сохраняют в хорошо закупоренных склянках, не допуская соприкосновения с воздухом.

2—3 капли рыбьего жира растворяют в 5 мл хлороформа и добавляют 10 мл хлороформного раствора хлорида сурьмы (III). Появляется синяя окраска, бледнеющая через некоторое время.

Эта реакция не специфична для витамина А; ее дают также и каротиноиды, β-каротин, производные ионона и расплавленный холестерин.

Имеется ряд работ, в которых эта реакция использована для количественного колориметрического определения витамина А. Однако подобное определение связано с большими трудностями, зависящими от неустойчивости появ-

* Более современный обзор см. Букин В. Н., Витамины, 2-е изд., Пищепромиздат, 1940.—Прим. ред.

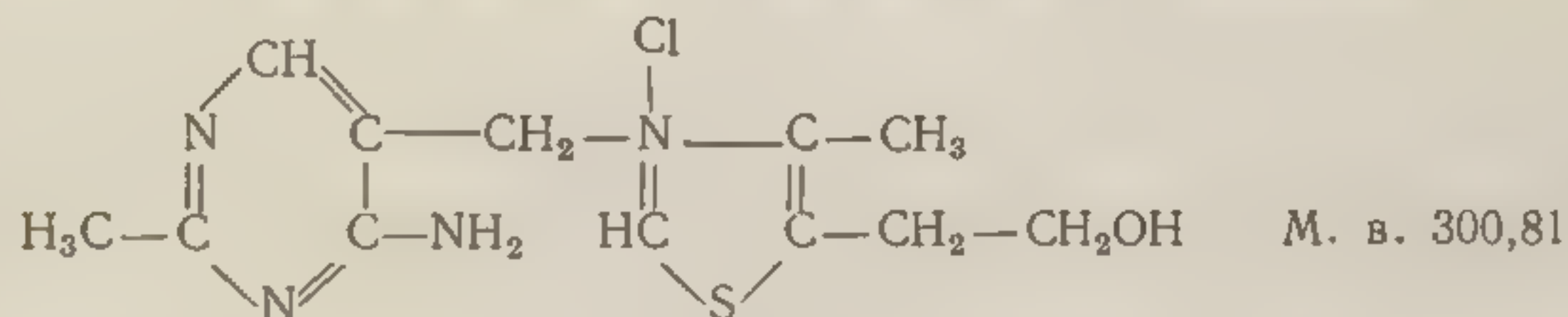
ляющейся при реакции синей окраски. Поэтому отсчет всегда должен производиться через точно установленный промежуток времени после проведения реакции. См. [2—5].

Оценка качества препаратов витамина А производится при помощи единого метода, основанного на реакции Карра—Прайса, принятого специальной комиссией по стандартизации биологических препаратов. Этот метод складывается из следующих операций: омыление рыбьего жира, извлечение эфиром, обработка раствором хлорида сурьмы (III) и измерение интенсивности окраски в ступенчатом фотометре. В качестве эталона сравнения принят стандартный раствор кристаллического ацетата витамина А в хлопковом масле, хранящийся в желатиновых капсулах, вмещающих 0,25 г масла с содержанием 0,86 мг ацетата витамина А (0,75 мг витамина А), что соответствует 2 500 международным единицам витамина А.

В последнее время разработаны еще два метода определения витамина А. Первый из этих методов, метод Кедвесси [6], пригоден для массовых ориентировочных анализов. В основу этого метода легло наблюдение, что флуоресценция растворов витамина А погашается пикриновой кислотой (как и вообще окислителями). Второй метод стоит близко к реакции Карра—Прайса и основан на реакции с дихлоргидрином глицерина, в котором особым образом растворены следы хлорида сурьмы (III). Интенсивность окраски, подчиняющаяся закону Бэра, измеряется фотометрически [7].

Подробности единого метода, стандартизации и т. д. см. [8].

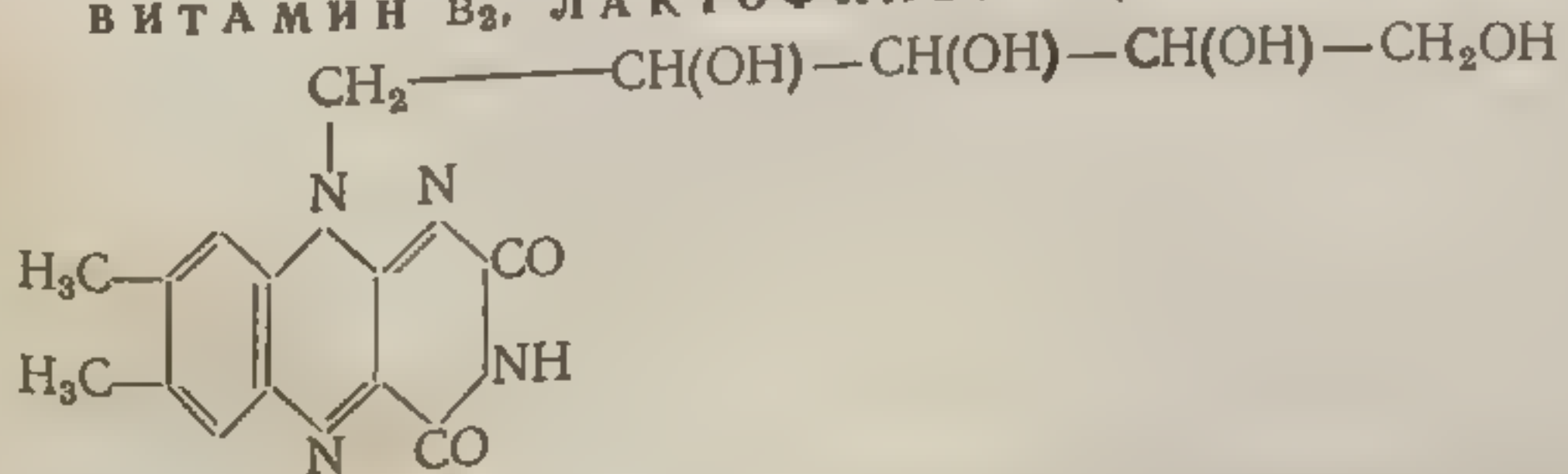
ВИТАМИН В₁. АНЕВРИН (ТИАМИН) C₁₂H₁₇ON₄SCl



Для открытия аневрина рекомендуются цветные реакции с диазосоединениями, но действительно специфичной реакцией можно считать лишь окисление аневрина в щелочной среде с образованием тиохрома.

10 мл водного раствора, содержащего около 5 γ аневрина, помещают в делительную воронку емкостью 150 мл, добавляют 5 мл 1-процентного раствора феррицианида калия и после перемешивания 10 мл 10-процентного раствора едкого натра; снова хорошо перемешивают и оставляют смесь стоять в течение 2 мин. Затем добавляют 20 мл изобутилового спирта и сильно перемешивают, встряхивая в течение минуты. Отделяют слой изобутилового спирта, фильтруют через обезжиренную вату и высушивают безводным сульфатом натрия. После фильтрования наблюдают флуоресценцию раствора в ультрафиолетовом свете. Тиохром, полученный в результате окисления аневрина, дает превосходную красную синюю флуоресценцию. Измерение интенсивности этой флуоресценции может быть использовано как метод количественного определения аневрина [9].

ВИТАМИН В₂. ЛАКТОФЛАВИН (РИБОФЛАВИН) C₁₇H₂₀O₆N₄



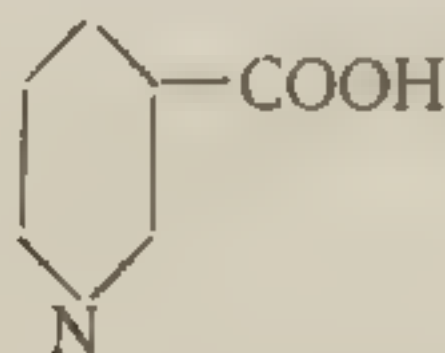
Открытие лактофлавина и особенно его количественное определение основаны на измерении характерной желто-зеленой флуоресценции как самого

лактофлавина, так и продукта его разложения люмифлавина, сравниваемых с флуоресценцией стандартного раствора. Флуоресценция растворов лактофлавина исчезает от добавления гидросульфита натрия и снова появляется при взбалтывании в присутствии воздуха. В зависимости от вида испытуемого материала лактофлавин извлекают ацетоном, метиловым или этиловым спиртом и подвергают растворы соответственной очистке и обогащению.

Важную роль при этом играет адсорбция на фуллеровой земле с последующим вытеснением смесью вода—пиридин—уксусная кислота [10].

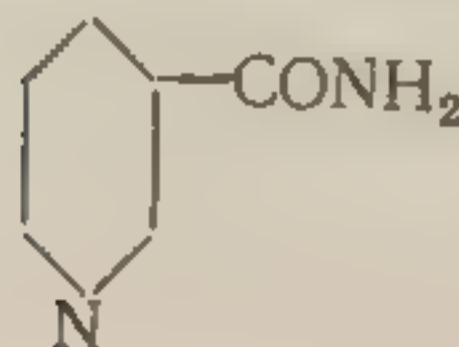
АНТИПЕЛЛАГРИЧЕСКИЙ ВИТАМИН

а) никотиновая кислота $C_6H_5O_2N$



М. в. 123,11

б) амид никотиновой кислоты $C_6H_6ON_2$



М. в. 122,12

Никотиновая кислота и ее амид дают с 2,4-динитрохлорбензолом соли пиридиния, которые при действии щелочей расщепляются с образованием производных глюконового альдегида, окрашенных в желто-красный цвет. Амид диэтилникотиновой кислоты отличается от тригонеллина и пикотиновой кислоты и дает в этих условиях аналогичную цветную реакцию [11].

Открытие никотиновой кислоты. Около 10 мг никотиновой кислоты растворяют в 100 мл воды; 5 мл этого раствора выпаривают досуха на водяной бане в стаканчике емкостью 30 мл, затем добавляют 1 мл 1-процентного спиртового раствора 2,4-динитрохлорбензола и после 2-часового стояния при комнатной температуре выпаривают снова досуха на водяной бане и держат еще в течение 10 мин. при той же температуре. После охлаждения до 25° к остатку приливают 10 мл охлажденного до 10° 0,1-процентного спиртового раствора едкого натра. Раствор окрашен в интенсивный желто-красный цвет.

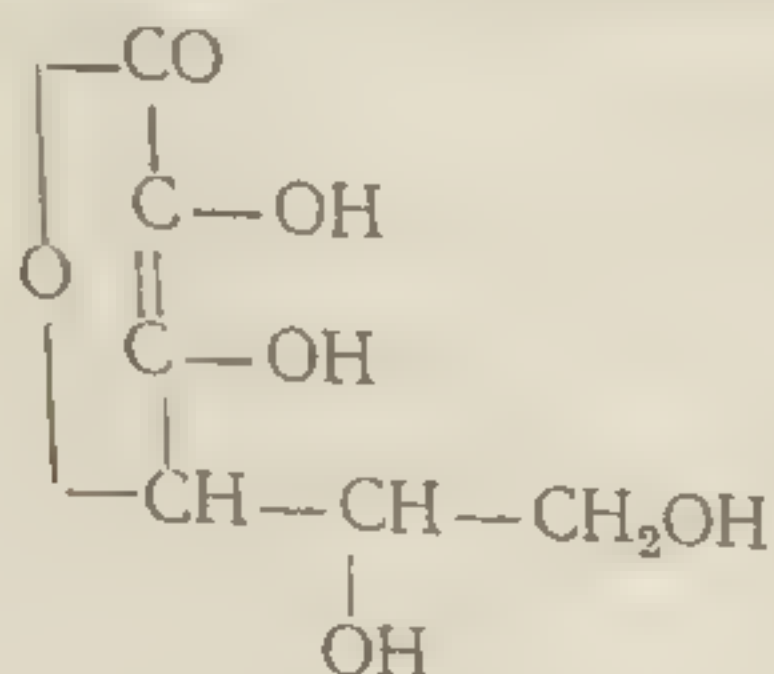
Как для колориметрического определения никотиновой кислоты и ее амида, так и их открытия рекомендуется также цветная реакция с бромцианом и анилином, свойственная пиридину и его производным [12].

0,3 мл раствора 10 мг никотиновой кислоты в 100 мл воды (30 γ) обрабатывают в высокой делительной воронке емкостью 100 мл 5 мл 10-процентного водного раствора бромциана и оставляют стоять в течение 5 мин.* Добавляют теперь 5 мл воды, насыщенной анилином, через 10 мин. появляется желтая окраска. Эта окраска извлекается *n*-бутиловым или амиловым спиртом. *n*-Бутиловый спирт следует перед употреблением высушить над прокаленным сульфатом натрия.

Предложено [13] применять вместо воды, насыщенной анилином, сульфат *n*-метиламинофенола при нагревании.

Об определении никотиновой кислоты в растениях см. [14].

* В цитированной статье указывается время реакции 30 мин.—Прим. ред.

ВИТАМИН С, АСКОРБИНОВАЯ КИСЛОТА $C_6H_8O_6$ 

М. в. 176,12

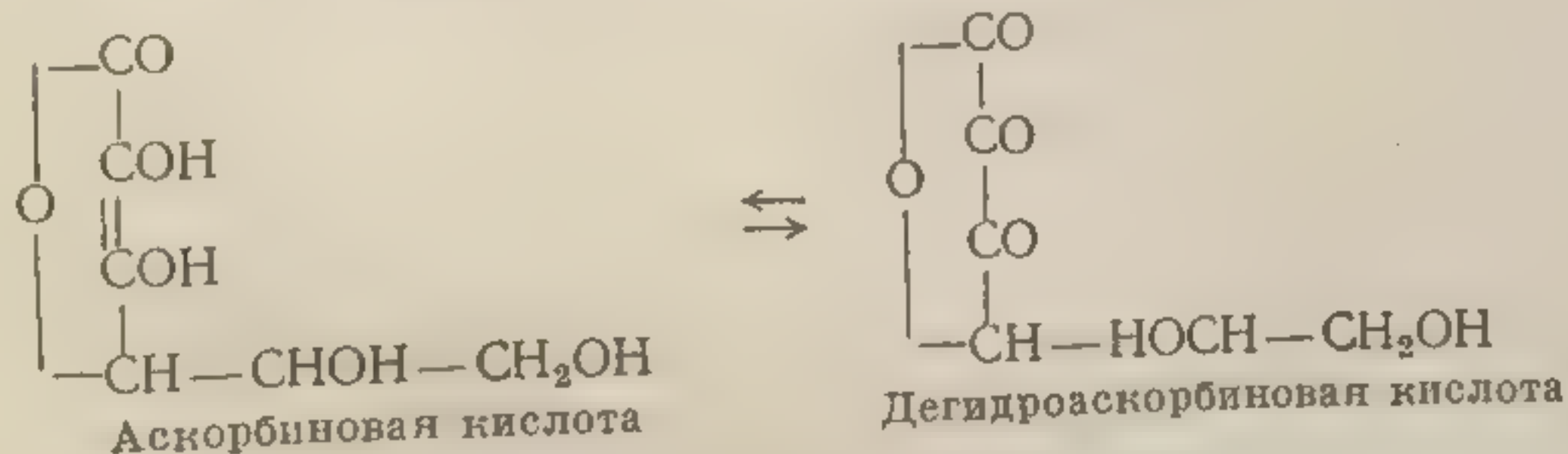
Аскорбиновая кислота—бесцветные кристаллы, т. пл. 192° ; легко растворима в воде и спирте, нерастворима в петролейном эфире; является сильным восстановителем.

Так как аскорбиновая кислота количественно окисляется иодом в дегидроаскорбиновую кислоту, то содержание ее при отсутствии других реагирующих с иодом веществ удается определить иодометрически.

Ход определения. Навеску аскорбиновой кислоты (около 0,1 г) растворяют в 10 мл прокипяченной воды и, добавив 5 мл разбавленной серной кислоты, титруют 0,1 н. раствором иода в присутствии крахмала до появления синей окраски. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 0,008806 г аскорбиновой кислоты.

Предложены также методы титрования аскорбиновой кислоты растворами бромата калия [15] или хлорамина [16].

При анализе растительного и животного материала иодометрическое определение аскорбиновой кислоты дает слишком высокие цифры за счет содержания других редуцирующих веществ. Кроме того, определение осложняется присутствием в растительном материале ферментов оксидаз, быстро окисляющих аскорбиновую кислоту. Первым продуктом окисления является дегидроаскорбиновая кислота, легко восстанавливаемая обратно в аскорбиновую и обладающая активностью витамина С. При дальнейшем окислении образуются вещества, уже не имеющие активности витамина С.



Биологическое испытание во многих случаях дает содержание не только аскорбиновой кислоты как таковой, но и всего активного комплекса—аскорбиновая кислота + дегидроаскорбиновая кислота.

Для определения витамина С в материале растительного и животного происхождения предложены и другие химические методы. Самая трудная часть определения—это получение вытяжки, не содержащей никаких других редуцирующих веществ кроме аскорбиновой кислоты. Содержание витамина С обычно определяется при помощи 2,6-дихлорфенолиндофенола (метод, рекомендованный Тильмансом). Эта синяя краска восстанавливается при действии витамина С до соединения желтого цвета. Однако в окрашенных растворах изменение окраски уловить очень трудно, поэтому предложена модификация этого метода, согласно которой окрашенные растворы предварительно экстрагируются нитробензолом; в этом растворителе переход синего цвета в желтый обнаруживается значительно легче. Вместо 2,6-дихлорфенолиндофенола рекомендуется также применять метиленовую синь, которая обесцвечивается витамином С при сильном освещении. Редуцирующее действие аскорбиновой кислоты

по отношению к реактиву Фолина, связанное с появлением синей окраски, использовано для колориметрического определения [17].

Определение аскорбиновой кислоты с 2,6-дихлорфенолиндофенолом [18]. Приготовление 0,001 н. раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола. 0,15—0,2 г 2,6-дихлорфенолиндофенола перемешивают с 100 мл теплой воды; через некоторое время раствор фильтруют через складчатый фильтр в мерную колбу емкостью 1 000 мл и доливают до метки водой. Этот раствор чувствителен и к влиянию температуры и света, но в холодильнике сохраняется в течение приблизительно 4 недель. Исходный краситель лишь в исключительно редких случаях бывает достаточно чист, поэтому каждый раз необходимо устанавливать титр его раствора. Установка титра производится по навеске аскорбиновой кислоты известного содержания или по соли Мора.

Иодометрическое определение чистоты препаратов аскорбиновой кислоты. 0,54 мг аскорбиновой кислоты растворяют в 20 мл 2-процентного раствора метафосфорной кислоты, добавляют 1 мл 25-процентного раствора иодида калия и 1 мл 0,01 н. раствора иода; избыток последнего титруют через 3 мин. 0,005 н. раствором тиосульфата; 1 мл 0,005 н. раствора тиосульфата соответствует 0,44 мг аскорбиновой кислоты.

Установка титра раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола. Установка титра по аскорбиновой кислоте. 20 мл приготовленного, как указано выше, раствора красителя титруют раствором, приготовленным растворением 1,5 мг аскорбиновой кислоты в 100 мл 2-процентной метафосфорной кислоты. Исчезновение розовой окраски указывает на конец титрования.

Пример расчета. Если на титрование 20 мл раствора красителя израсходовано 7,5 мл раствора аскорбиновой кислоты, 93-процентной по анализу, то 1 мл раствора красителя соответствует

$$\frac{1,5 \cdot 7,5 \cdot 0,93}{100 \cdot 20} = 0,00523 \text{ мг аскорбиновой кислоты.}$$

Установка титра по соли Мора. 3,9215 г соли Мора (чистой для анализа) растворяют в 500 мл воды, добавляют 40 мл 0,005 н. раствора серной кислоты и доливают водой до 1 000 мл (0,01 н. раствор). Этот раствор сохраняют в атмосфере азота, его титр контролируют по 0,01 н. раствору перманганата калия. 10 мл раствора красителя обрабатывают 5 мл насыщенного раствора оксалата натрия или вносят на кончике ножа твердый оксалат натрия и титруют 0,01 н. раствором соли Мора из микробюретки до перехода синей окраски в желтую. 1 мл 0,001 н. раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола соответствует 0,088 мг аскорбиновой кислоты.

Ход определения. Сильно окрашенные вытяжки из растительного материала титровать непосредственно раствором 2,6-дихлорфенолиндофенола не удастся; в таких случаях рекомендуется пользоваться методом, в котором избыток красителя экстрагируется нитробензолом.

Сначала определяют приблизительное количество раствора 2,6-дихлорфенилиндофенола, требуемое на титрование испытуемой пробы.

В 6—8 градуированных пробирок для центрифугирования с внутренним диаметром 15 мм вливают по 10 мл испытуемой вытяжки, сильно подкисляют уксусной кислотой и затем приливают раствор 2,6-дихлорфенолиндофенола во все возрастающем количестве, т. е. в первую пробирку 2,0 мл, во вторую—4,0 мл и т. д. Тотчас же перемешивают и добавляют по 3 мл свежеперегнанного нитробензола. Нитробензол должен быть добавлен точно через минуту после перемешивания вытяжки с раствором красителя, и это условие должно строго соблюдаться при наполнении всех пробирок.

Содержимое пробирок снова перемешивают, на этот раз с осторожностью, избегая образования эмульсии. Эмульгированные растворы подвергают центрифугированию, добиваясь разделения на два слоя. Если содержанию аскор-

биновой кислоты соответствует количество раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола, лежащее между 4,0 и 6,0 мл, то слой нитробензола в пробирке 2 (4,0 мл раствора) будет окрашен в желтый цвет, а в пробирке 3 (6,0 мл раствора) — в красноватый. Точка перехода находится между 4,0 и 6,0 мл. Теперь ставят новую серию опытов, приливая в первую пробирку 4,0 мл, во вторую — 4,5, в третью — 5,0 мл раствора и т. д. Если точка перехода находится, например, между 4,5 и 5,0 мл, то, поставив третью серию опытов с 4,5 мл, 4,6 мл, 4,7 мл и т. д., можно получить результаты с точностью до 0,1 мл 0,001 н. раствора.

Так как 1 мл 0,001 н. раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола соответствует 0,088 мг аскорбиновой кислоты, то точность при второй серии определений составляет 0,044 мг и при третьей серии — 0,0088 мг аскорбиновой кислоты.

Совершенно немыслимо привести здесь все работы, в которых даются другие методы определения аскорбиновой кислоты или вносятся улучшения в приведенные выше. Укажем лишь на ряд работ, опубликованных в 1946—1949 гг. [19], в которых отражено современное состояние этого вопроса.

Открытие витамина С при помощи реакции с феррицианидом [20]. Витамин С восстанавливает раствор феррицианида калия в кислой среде в ферроцианид, последний дает с сульфатом железа (III) берлинскую лазурь.

Реактивы. 1) 0,4-процентный раствор феррицианида калия, приготовленный из соли, совершенно не содержащей ферроцианида калия; 2) раствор сульфата железа (III): 1,0 г химически чистого безводного сульфата железа (III) растворяют при нагревании до кипения в смеси из 10 мл дистиллированной воды и 18 мл 85-процентной фосфорной кислоты и прибавляют по каплям 1-процентный раствор перманганата калия до слабозименой окраски; обычно на окисление редуцирующих примесей расходуется 0,6—0,7 мл раствора перманганата; раствор кипятят в течение нескольких минут, фильтруют и разбавляют после охлаждения до 100 мл; 3) 8-процентная уксусная кислота.

Ход определения. Несколько граммов растительной ткани настаивают с двух- или трехкратным количеством горячей уксусной кислоты в течение нескольких минут в колбе, в которую погружена стеклянная трубочка с оттянутым концом. Несколько капель вытяжки переносят на двойной фильтр, причем первый служит для фильтрования, а на втором проводится капельная реакция. В то место, где находится профильтрованная капля вытяжки, прибавляют каплю раствора феррицианида калия и каплю раствора сульфата железа. Присутствие хотя бы 0,003 мл аскорбиновой кислоты в капле объемом 0,05 мл вызывает через полминуты появление синей окраски; при количествах, превышающих 0,005 мг, окраска появляется немедленно.

Если окраска не появилась в течение первой минуты, то пробу следует считать отрицательной. Некоторые дубильные вещества, хотя и редко, также восстанавливают феррицианид калия, но только после длительного воздействия. Восстанавливают феррицианид калия, но только после длительного воздействия. Мочевая кислота не мешает этой пробе; большие количества цистина, глутатиона и пирогаллола препятствуют открытию аскорбиновой кислоты; растворы сахара мешают только после кипячения со щелочами.

ВИТАМИН D

В настоящее время известны четыре витамина D, мало отличающиеся по строению друг от друга и являющиеся производными циклопентанопергидрофенантрена.

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОТКРЫТИЯ ВИТАМИНА D

Реакция с хлоридом алюминия [21]. **Реактивы.** 1) 0,1-процентный раствор пирогаллола в абсолютном спирте; 2) 10-процентный раствор хлорида алюминия. Кусок сублимированного хлорида алюминия взвешивают в конической колбе и добавляют абсолютный спирт в количестве, необходимом для получения 10-процентного раствора; колбу закрывают пробкой, в которую встав-

лена трубка с хлоридом кальция, и встряхивают до полного растворения хлорида алюминия; затем раствор быстро отфильтровывают в плотно закрывающуюся капельницу.

Ход анализа. 2,0 мл раствора витамина D вливают в сухую пробирку и добавляют 5 капель раствора пирогаллола. Растворитель отгоняют, нагревая пробирку на водяной бане, и оставляют лишь несколько десятых миллилитра раствора. Затем прибавляют 3 капли раствора хлорида алюминия и снова нагревают на водяной бане. Несколько выше дна пробирки начинает появляться красно-фиолетовая корочка, окраска которой достигает наибольшей интенсивности примерно через 4 мин. Реакция удается лишь при условии применения совершенно безводных реактивов, тщательно высушенной посуды и при строгом соблюдении порядка прибавления реактивов. Окрашенное вещество можно растворить в 5 мл спирта. Такой раствор, налитый в пробирку, закрытую резиновой пробкой, сохраняет интенсивность окраски в течение часа.

Реакция с хлоридом сурьмы (III) [22]. Реактив. Насыщенный раствор хлорида сурьмы (III) в свежеперегнанном, не содержащем воды и спирта хлороформе.

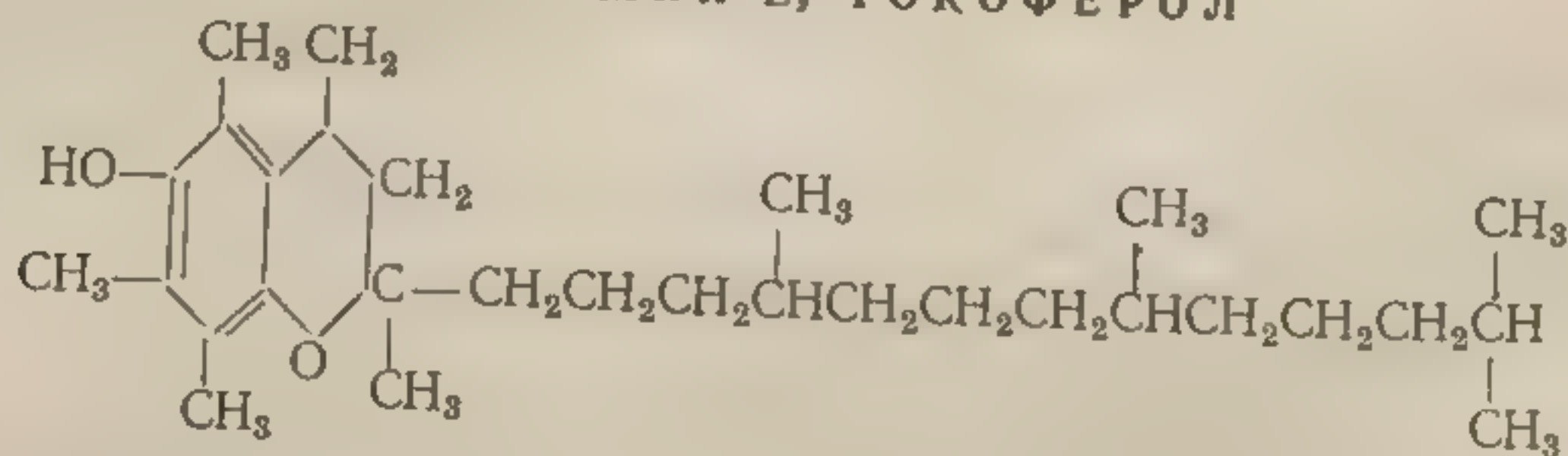
К 0,2 мл раствора витамина D (2,0 мг кристаллического витамина D в 1,0 мл хлороформа) добавляют 4,0 мл раствора хлорида сурьмы (III). Появляется оранжево-красная окраска, быстро достигающая максимальной интенсивности и дающая резкую полосу поглощения при 500 $m\mu$ одинаковой силы для витаминов D₂ и D₃. Такое же поведение в отличие от других стерин и их производных показывает и тахистерин.

Эта же реакция применяется и для количественного определения, так как позволяет определять витамин D в присутствии большого избытка стерин и витамина A. Полосы поглощения (620 $m\mu$ у витамина A и 500 $m\mu$ у витамина D) достаточно отличаются друг от друга.

Открыть витамин D удастся и при помощи следующей реакции [23]. К 1—2 мг кальциферола добавляют равное количество сахарозы и растворяют смесь в 1—2 мл абсолютного спирта. После добавления 2 капель концентрированной серной кислоты появляется красная окраска, переходящая в синюю от добавления 6 капель разбавленной серной кислоты [24].

Описаны также цветная реакция витаминов D с гваяколом и хлоридом сурьмы (III), дающая зеленую окраску, и основанное на этой реакции фотоколориметрическое определение [24].

ВИТАМИН E, ТОКОФЕРОЛ



Приведена хромановая структура по Фернгольцу; Каррер предполагает кумарановую структуру.

а) Реакция Эммери—Энгеля [25]. Метод основан на окислении витамина в спиртовом растворе хлоридом железа (III); образующееся двухвалентное железо дает с α, α' -дипиридилем интенсивную красную окраску. Интенсивность окраски может быть измерена при помощи ступенчатого фотометра.

Реактивы. 1) 0,1-процентный раствор кристаллического хлорида железа в чистом этиловом спирте; 2) 0,5-процентный раствор α, α' -дипиридила в чистом этиловом спирте. Оба реактива должны быть свежеприготовленными.

Масло,
в атмосфере
экстрагиру
эфир отгон
К 1,0-
(III) и по
В присутс
б) Пр
шенное в
ческого о
Ни β -
действия
кислотой
в) Со
хлорида
рован эти
восстанав
ствующий
ствием [2

1. G s t
2. R o s
3. R i t
4. D u
5. B l e
560
6. K e
(19
7. S o
8. W o
9. K a
P H
10. E u
W
г
11. V i
K
12. S v
13. B
14. R
15. S
16. L
17. F
18. S
19. P
20. T
21. H
22. B
23. P
24.
25. K

26. I
27.

Масло, выделенное из зародышей пшеницы, в течение 10 мин. омыляют в атмосфере азота 2,0 н. раствором едкого кали в метиловом спирте и затем экстрагируют неомыляемую часть эфиром. Эфирный раствор высушивают, эфир отгоняют в токе углекислоты и остаток растворяют в спирте.

К 1,0—2,0 мл этого раствора добавляют 1 мл раствора хлорида железа (III) и после хорошего перемешивания 1,0 мл раствора α, α' -дипиридила. В присутствии токоферола появляется красная окраска.

б) При действии азотной кислоты токоферол образует соединение, окрашенное в яркий красный цвет. Эта реакция использована для колориметрического определения токоферола [26].

Ни β -каротин, ни вещества, образующиеся из токоферола в результате воздействия света и воздуха, не дают этой окраски, поэтому реакцию с азотной кислотой для токоферола можно считать исключительно характерной.

в) Согласно Карреру, токоферол количественно окисляется раствором хлорида золота в 80-процентном спирте и может быть достаточно резко оттитрован этим раствором потенциометрически. Так как β -каротин и каротиноиды восстанавливают хлорид золота в тех же условиях, то разработан соответствующий метод, позволяющий исключить ошибку, связанную с их присутствием [27].

ЛИТЕРАТУРА

1. G s t i r n e r, Vitamine, F. Enke, Stuttgart, 1930.
2. Rosenheim O., Schuster E., Biochem. J., 21, 1329 (1927).
3. Ritser K., Mercks Jahrsberichte, 1935, 19.
4. Dultz G., Apotheker-Ztg., 1937, 193.
5. Bleyer B., Schlemmer, Müller-Parcham, Arch. Pharmaz., 269, 566 (1931).
6. Kedvessy G., Ber. Ungar pharm. Ges., 19, 256 (1943); Chem. Zbl., 11, 1971 (1943).
7. Sobel A. E., Werbin H., Analytical Chem., 19, 107 (1947).
8. Wodsak W., Pharmazie, 4, 370 (1949).
9. Karrer W., Kubli H., Helv. Chim. Acta, 20, 1147 (1937); Vastagh G., Pharmaz. Zentralhalle Deutschl., 81, 109 (1940).
10. Euler H., Adler E., Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., 223, 105 (1934); Kuhn R., Wagner-Jauregg, Kaltschmitt, Ber., 67, 1452 (1934); Koschaga W., Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., 232, 101 (1935); ibid., 239, 89 (1936).
11. Vilter S., Spies T., Mathews A., J. Am. Chem. Soc., 60, 731 (1938); Karrer P., Keller H., Helv. Chim. Acta, 21, 463, 8 (1938).
12. Swaminathan M., Nature, 141, 830 (1938).
13. Bandier E., Hald J., Biochem. J., 33, 264 (1939).
14. Roth H., Schuster Ph., Chemie, 56, 60 (1943).
15. Schulek E., J. Kovács, P. Rosza, Z. analyt. Chem., 121, 17 (1941).
16. Leonhardt H., Moeser W., Z. analyt. Chem., 122, 3 (1941).
17. Fujita A., Ebihara T., Biochem. Z., 290, 197 (1936).
18. Strohecker, Vaubel.
19. Pharmazie, 1—4 (1946—1949).
20. Tauber H., Mikrochemie, 17, 111 (1935).
21. Halden W., Naturwissenschaften, 24, 296 (1936).
22. Brockmann H., Chen H., Z. physiol. Chem., 241, 104, 129 (1936).
23. Palasi V., Nature, 160, 88 (1947); ref. Zbl., 11, 159 (1947).
24. Diemair W., Manderscheid G., Z. analyt. Chem., 129, 154 (1949).
25. Emmerie A., Engel Chr., Rec. trav. chim. Pays-Bas, 57, 1351 (1938); Zbl., 1, 3022 (1939).
26. Furter M., Meyer R., Helv. Chim. Acta, 22, 240 (1939).
27. Karrer P., Keller H., Helv. Chim. Acta, 21, 939, 1161 (1938).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица I

Определение содержания этилового спирта на основании плотности дестиллята, отнесенной к воде при 4° С, граммы в литре

Плотность дестиллята до третьего десятичного знака	Четвертый десятичный знак плотности дестиллята									
	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
0,999	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2	0,7
0,998	1,2	1,8	2,3	2,8	3,4	3,9	4,4	5,0	5,5	6,1
0,997	6,6	7,1	7,7	8,2	8,7	9,3	9,8	10,3	10,8	11,4
0,996	11,9	12,5	13,0	13,5	14,0	14,6	15,2	15,7	16,3	16,8
0,995	17,3	17,9	18,4	19,0	19,5	20,1	20,6	21,2	21,8	22,3
0,994	22,9	23,5	24,0	24,6	25,2	25,7	26,3	26,9	27,4	28,0
0,993	28,5	29,1	29,7	30,3	30,8	31,4	32,0	32,6	33,2	22,7
0,992	34,3	34,9	35,5	36,1	36,7	37,2	37,8	38,4	39,0	39,6
0,991	40,2	40,8	41,4	42,0	42,5	43,1	43,7	44,3	44,9	45,5
0,990	46,1	46,7	47,3	47,9	48,5	49,1	49,7	50,3	51,0	51,6
0,989	52,2	52,8	53,5	54,1	54,7	55,3	56,0	56,6	57,2	57,8
0,988	58,5	59,1	59,7	60,4	61,0	61,7	62,3	63,0	63,6	64,3
0,987	64,9	65,6	66,2	66,9	67,5	68,2	68,8	69,5	70,1	70,8
0,986	71,5	72,2	72,9	73,6	74,3	75,0	75,6	76,3	77,0	77,7
0,985	78,4	79,1	79,8	80,5	81,2	81,8	82,5	83,2	83,9	84,6
0,984	85,3	86,0	86,7	87,4	88,1	88,8	89,5	90,2	90,9	91,6
0,983	92,4	93,1	93,8	94,5	95,3	96,0	96,7	97,4	98,2	98,9
0,982	99,7	100,4	101,1	101,8	102,6	103,4	104,1	104,9	105,6	106,4
0,981	107,1	107,8	108,6	109,4	110,1	110,9	111,6	112,4	113,1	113,9
0,980	114,6	115,4	116,1	116,9	117,7	118,4	119,2	120,0	120,7	121,5
0,979	122,3	123,0	123,8	124,6	125,3	126,1	126,9	127,6	128,4	129,2
0,978	130,0	130,8	131,6	132,4	133,2	134,0	134,8	135,6	136,4	137,2
0,977	138,0	138,8	139,6	140,4	141,2	142,0	142,8	143,6	144,4	145,2
0,976	146,0	146,8	147,6	148,3	149,1	149,9	150,7	151,5	152,3	153,1
0,975	153,9	154,7	155,5	156,3	157,1	157,8	158,6	159,4	160,2	161,0
0,974	161,8	162,6	163,4	164,2	165,1	165,9	166,7	167,5	168,3	169,0
0,973	169,8	170,6	171,4	172,2	173,0	173,8	174,6	175,3	176,1	176,9
0,972	177,7	178,5	179,3	180,1	180,9	181,7	182,5	183,3	184,1	184,9
0,971	185,7	186,5	187,2	188,0	188,8	189,5	190,3	191,1	191,8	192,6
0,970	193,4	194,2	194,9	195,7	196,4	197,2	197,9	198,7	199,4	200,2
0,969	201,0	201,7	202,5	203,2	204,0	204,7	205,5	206,2	206,9	207,7
0,968	208,4	209,2	209,9	210,6	211,4	212,1	212,9	213,6	214,4	215,1
0,967	215,9	216,6	217,3	218,1	218,8	219,6	220,3	221,1	221,8	222,6
0,966	223,2	223,9	224,6	225,3	226,0	226,6	227,3	228,0	228,7	229,4
0,965	230,1	230,7	231,4	232,1	232,8	233,5	234,2	234,9	235,6	236,2

Таблица II

Определение содержания этилового спирта на основании плотности дестиллята 15/15

Плотность дестиллята 15/15	Содержание этилового спирта в 100 мл, г	Содержание по объему, %	Плотность дестиллята 15/15	Содержание этилового спирта в 100 мл, г	Содержание по объему, %
0,9999	0,05	0,07	0,9954	2,49	3,14
0,9998	0,11	0,13	0,9953	2,55	3,21
0,9997	0,16	0,20	0,9952	2,60	3,28
0,9996	0,21	0,27	0,9951	2,66	3,35
0,9995	0,26	0,33	0,9950	2,72	3,42
0,9994	0,32	0,40	0,9949	2,77	3,49
0,9993	0,37	0,47	0,9948	2,82	3,56
0,9992	0,42	0,53	0,9947	2,88	3,64
0,9991	0,47	0,60	0,9946	2,94	3,71
0,9990	0,53	0,67	0,9945	3,00	3,78
0,9989	0,58	0,73	0,9944	3,05	3,85
0,9988	0,64	0,80	0,9943	3,12	3,93
0,9987	0,69	0,87	0,9942	3,17	4,00
0,9986	0,74	0,93	0,9941	3,23	4,07
0,9985	0,80	1,00	0,9940	3,23	4,07
0,9984	0,85	1,07	0,9939	3,35	4,22
0,9983	0,90	1,14	0,9938	3,40	4,29
0,9982	0,96	1,20	0,9937	3,46	4,36
0,9981	1,01	1,27	0,9936	3,52	4,43
0,9980	1,06	1,34	0,9935	3,58	4,51
0,9979	1,12	1,41	0,9934	3,64	4,58
0,9978	1,17	1,48	0,9933	3,69	4,65
0,9977	1,22	1,54	0,9932	3,75	4,73
0,9976	1,28	1,61	0,9931	3,81	4,80
0,9975	1,33	1,68	0,9930	3,87	4,88
0,9974	1,39	1,75	0,9929	3,93	4,95
0,9973	1,44	1,82	0,9928	3,99	5,03
0,9972	1,50	1,88	0,9927	4,05	5,10
0,9971	1,55	1,95	0,9926	4,11	5,18
0,9970	1,60	2,02	0,9925	4,17	5,25
0,9969	1,66	2,09	0,9924	4,23	5,33
0,9968	1,71	2,16	0,9923	4,29	5,40
0,9967	1,77	2,23	0,9922	4,35	5,48
0,9966	1,82	2,30	0,9921	4,41	5,55
0,9965	1,88	2,37	0,9920	4,47	5,63
0,9964	1,93	2,44	0,9919	4,53	5,70
0,9963	1,99	2,51	0,9918	4,59	5,78
0,9962	2,04	2,58	0,9917	4,65	5,86
0,9961	2,10	2,65	0,9916	4,71	5,93
0,9960	2,16	2,72	0,9915	4,77	6,01
0,9959	2,21	2,79	0,9914	4,83	6,09
0,9958	2,27	2,86	0,9913	4,89	6,16
0,9957	2,32	2,93	0,9912	4,95	6,24
0,9956	2,38	3,00	0,9911	5,01	6,32
0,9955	2,43	3,07	0,9910	5,08	6,40

Таблица II (продолжение)

Плотность дистиллята 15/15	Содержание этилового спирта в 100 мл, г	Содержание по объему, %	Плотность дистиллята 15/15	Содержание этилового спирта в 100 мл, г	Содержание по объему, %
0,9909	5,14	6,47	0,9864	8,07	10,17
0,9908	5,20	6,55	0,9863	8,14	10,26
0,9907	5,26	6,63	0,9862	8,21	10,35
0,9906	5,32	6,71	0,9861	8,28	10,43
0,9905	5,38	6,79	0,9860	8,35	10,52
0,9904	5,45	6,86	0,9859	8,42	10,61
0,9903	5,51	6,94	0,9858	8,49	10,70
0,9902	5,57	7,02	0,9857	8,56	10,79
0,9901	5,64	7,10	0,9856	8,63	10,88
0,9900	5,70	7,18	0,9855	8,70	10,96
0,9899	5,76	7,26	0,9854	8,77	11,05
0,9898	5,83	7,34	0,9853	8,84	11,14
0,9897	5,89	7,42	0,9852	8,91	11,23
0,9896	5,95	7,50	0,9851	8,98	11,32
0,9895	6,02	7,58	0,9850	9,06	11,41
0,9894	6,08	7,66	0,9849	9,13	11,50
0,9893	6,14	7,74	0,9848	9,20	11,59
0,9892	6,21	7,82	0,9847	9,27	11,68
0,9891	6,27	7,90	0,9846	9,34	11,77
0,9890	6,34	7,99	0,9845	9,42	11,86
0,9889	6,40	8,07	0,9844	9,49	11,95
0,9888	6,47	8,15	0,9843	9,56	12,05
0,9887	6,53	8,23	0,9842	9,63	12,14
0,9886	6,59	8,31	0,9841	9,70	12,23
0,9885	6,66	8,40	0,9840	9,78	12,32
0,9884	6,73	8,48	0,9839	9,85	12,41
0,9883	6,79	8,56	0,9838	9,92	12,50
0,9882	6,86	8,64	0,9837	9,99	12,59
0,9881	6,93	8,73	0,9836	10,07	12,69
0,9880	6,99	8,81	0,9835	10,14	12,78
0,9879	7,06	8,89	0,9834	10,22	12,88
0,9878	7,12	8,98	0,9833	10,29	12,97
0,9877	7,19	9,06	0,9832	10,36	13,06
0,9876	7,26	9,15	0,9831	10,44	13,16
0,9875	7,33	9,23	0,9830	10,52	13,25
0,9874	7,39	9,32	0,9829	10,59	13,34
0,9873	7,46	9,40	0,9828	10,66	13,44
0,9872	7,53	9,48	0,9827	10,74	13,53
0,9871	7,60	9,57	0,9826	10,81	13,63
0,9870	7,66	9,66	0,9825	10,89	13,72
0,9869	7,73	9,74	0,9824	10,96	13,82
0,9868	7,80	9,83	0,9823	11,04	13,91
0,9867	7,87	9,91	0,9822	11,12	14,01
0,9866	7,94	10,00	0,9821	11,19	14,10
0,9865	8,00	10,09	0,9820	11,27	14,20

Таблица II (продолжение)

Плотность дистиллята 15/15	Содержание этилового спирта в 100 мл, г	Содержание по объему, %	Плотность дистиллята 15/15	Содержание этилового спирта, в 100 мл, г	Содержание по объему, %
0,9819	11,34	14,29	0,9774	14,87	18,74
0,9818	11,42	14,39	0,9773	14,95	18,84
0,9817	11,49	14,48	0,9772	15,03	18,94
0,9816	11,57	14,58	0,9771	15,11	19,04
0,9815	11,65	14,68	0,9770	15,19	19,14
0,9814	11,72	14,77			
0,9813	11,80	14,87	0,9769	15,27	19,24
0,9812	11,88	14,97	0,9768	15,35	19,34
0,9811	11,96	15,07	0,9767	15,43	19,44
0,9810	12,03	15,16	0,9766	15,51	19,55
			0,9765	15,59	19,65
0,9809	12,11	15,23	0,9764	15,67	19,75
0,9808	12,19	15,36	0,9763	15,75	19,85
0,9807	12,27	15,46	0,9762	15,83	19,95
0,9806	12,34	15,55	0,9761	15,91	20,05
0,9805	12,42	15,65	0,9760	15,99	20,15
0,9804	12,50	15,75			
0,9803	12,58	15,85	0,9759	16,07	20,25
0,9802	12,65	15,95	0,9758	16,15	20,35
0,9801	12,73	16,04	0,9757	16,23	20,45
0,9800	12,81	16,14	0,9756	16,31	20,55
			0,9755	16,39	20,65
0,9799	12,89	16,24	0,9754	16,47	20,75
0,9798	12,97	16,34	0,9753	16,55	20,86
0,9797	13,05	16,44	0,9752	16,63	20,96
0,9796	13,13	16,54	0,9751	16,71	21,06
0,9795	13,20	16,64	0,9750	16,79	21,16
0,9794	13,28	16,74			
0,9793	13,36	16,84	0,9749	16,87	21,26
0,9792	13,44	16,94	0,9748	16,95	21,36
0,9791	13,52	17,04	0,9747	17,03	21,46
0,9790	13,60	17,14	0,9746	17,11	21,56
			0,9745	17,19	21,66
0,9789	13,68	17,24	0,9744	17,27	21,76
0,9788	13,76	17,34	0,9743	17,35	21,86
0,9787	13,84	17,44	0,9742	17,42	21,96
0,9786	13,92	17,54	0,9741	17,50	22,06
0,9785	14,00	17,64	0,9740	17,58	22,16
0,9784	14,08	17,74			
0,9783	14,15	17,84	0,9739	17,66	22,26
0,9782	14,23	17,94	0,9738	17,74	22,35
0,9781	14,31	18,04	0,9737	17,82	22,45
0,9780	14,39	18,14	0,9736	17,90	22,55
			0,9735	17,98	22,65
0,9779	14,47	18,24	0,9734	18,05	22,75
0,9778	14,55	18,34	0,9733	18,13	22,85
0,9777	14,63	18,44	0,9732	18,21	22,95
0,9776	14,71	18,54	0,9731	18,29	23,05
0,9775	14,79	18,64	0,9730	18,37	23,14

Таблица II (продолжение)

Плотность дистиллята 15/15	Содержание этилового спирта в 100 мл, г	Содержание по объему, %	Плотность дистиллята 15/15	Содержание этилового спирта в 100 мл, г	Содержание по объему, %
0,9729	18,45	23,24	0,9684	21,83	27,51
0,9728	18,52	23,34	0,9683	21,90	27,60
0,9727	18,60	23,44	0,9682	21,97	27,69
0,9726	18,68	23,54	0,9681	22,05	27,78
0,9725	18,76	23,63	0,9680	22,12	27,87
0,9724	18,84	23,73			
0,9723	18,91	23,83	0,9679	22,19	27,96
0,9722	18,99	23,93	0,9678	22,26	28,05
0,9721	19,07	24,02	0,9677	22,33	28,14
0,9720	19,14	24,12	0,9676	22,40	28,23
			0,9675	22,47	28,32
0,9719	19,22	24,22	0,9674	22,54	28,41
0,9718	19,30	24,32	0,9673	22,61	28,50
0,9717	19,37	24,41	0,9672	22,68	28,59
0,9716	19,45	24,51	0,9671	22,75	28,67
0,9715	19,53	24,60	0,9670	22,82	28,76
0,9714	19,60	24,70			
0,9713	19,68	24,80	0,9669	22,89	28,85
0,9712	19,76	24,89	0,9668	22,96	28,94
0,9711	19,83	24,99	0,9667	23,03	29,03
0,9710	19,91	25,08	0,9666	23,10	29,11
			0,9665	23,17	29,20
0,9709	19,98	25,18	0,9664	23,24	29,29
0,9708	20,06	25,27	0,9663	23,31	29,38
0,9707	20,13	25,37	0,9662	23,38	29,46
0,9706	20,21	25,47	0,9661	23,45	29,55
0,9705	20,28	25,56	0,9660	23,52	29,64
0,9704	20,36	25,66			
0,9703	20,43	25,75	0,9659	23,59	29,72
0,9702	20,51	25,84	0,9658	23,65	29,81
0,9701	20,58	25,94	0,9657	23,72	29,89
0,9700	20,66	26,03	0,9656	23,79	29,98
			0,9655	23,86	30,06
0,9699	20,73	26,13	0,9654	23,93	30,15
0,9698	20,81	26,22	0,9653	23,99	30,23
0,9697	20,88	26,31	0,9652	24,06	30,32
0,9696	20,96	26,41	0,9651	24,13	30,40
0,9695	21,03	26,50	0,9650	24,19	30,49
0,9694	21,10	26,59			
0,9693	21,18	26,69	0,9649	24,26	30,57
0,9692	21,25	26,78	0,9648	24,33	30,56
0,9691	21,32	26,87	0,9647	24,39	30,74
0,9690	21,40	26,96	0,9646	24,46	30,82
			0,9645	24,53	30,91
0,9689	21,47	27,05	0,9644	24,59	30,99
0,9688	21,54	27,14	0,9643	24,66	31,07
0,9687	21,61	27,24	0,9642	24,73	31,16
0,9686	21,69	27,33	0,9641	24,79	31,24
0,9685	21,76	27,42	0,9640	24,85	31,32

Таблица II (продолжение)

Плотность дестиллята 15/15	Содержание этилового спирта. в 100 мл, г	Содержание по объему, %	Плотность дестиллята 15/15	Содержание этилового спирта, ■ 100 мл, г	Содержание по объему, %
0,9639	24,92	31,41	0,9629	25,56	32,22
0,9638	24,99	31,49	0,9628	25,63	32,30
0,9637	25,05	31,57	0,9627	25,69	32,38
0,9636	25,12	31,65	0,9626	25,76	32,46
0,9635	25,18	31,73	0,9625	25,82	32,54
0,9634	25,25	31,81	0,9624	25,88	32,62
0,9633	25,31	31,89	0,9623	25,95	32,70
0,9632	25,37	31,98	0,9622	26,01	32,78
0,9631	25,44	32,06	0,9621	26,07	32,85
0,9630	25,50	32,14	0,9620	26,13	32,93

Таблица III

Определение глюкозы (декстрозы, виноградного сахара) по Аллину

Количество меди	Количество глюкозы	Количество меди	Количество глюкозы	Количество меди	Количество глюкозы
мг		мг		мг	
10	6,1	37	19,4	64	32,8
11	6,6	38	19,9	65	33,3
12	7,1	39	20,4	66	33,8
13	7,6	40	20,9	67	34,3
14	8,1	41	21,4	68	34,8
15	8,6	42	21,9	69	35,3
16	9,0	43	22,4	70	35,8
17	9,5	44	22,9	71	36,3
18	10,0	45	23,4	72	36,8
19	10,5	46	23,9	73	37,3
20	11,0	47	24,4	74	37,8
21	11,5	48	24,9	75	38,3
22	12,0	49	25,4	76	38,8
23	12,5	50	25,9	77	39,3
24	13,0	51	26,4	78	39,8
25	13,5	52	26,9	79	40,3
26	14,0	53	27,4	80	40,8
27	14,5	54	27,9	81	41,3
28	15,0	55	28,4	82	41,8
29	15,5	56	28,8	83	42,3
30	16,0	57	29,3	84	42,8
31	16,5	58	29,8	85	43,4
32	17,0	59	30,3	86	43,9
33	17,5	60	30,8	87	44,4
34	18,0	61	31,3	88	44,9
35	18,5	62	31,8	89	45,4
36	18,9	63	32,3	90	45,9

Таблица III (продолжение)

Количество меди	Количество глюкозы	Количество меди	Количество глюкозы	Количество меди	Количество глюкозы
мг	мг	мг	мг	мг	мг
91	46,4	137	69,8	184	94,2
92	46,9	138	70,3	185	94,7
93	47,4	139	70,8	186	95,2
94	47,9	140	71,3	187	95,7
95	48,4	141	71,8	188	96,3
96	48,9	142	72,3	189	96,8
97	49,4	143	72,9	190	97,3
98	49,9	144	73,4	191	97,8
99	50,4	145	73,9	192	98,4
100	50,9	146	74,4	193	98,9
101	51,4	147	74,9	194	99,4
102	51,9	148	75,5	195	100,0
103	52,4	149	76,0	196	100,5
104	52,9	150	76,5	197	101,0
105	53,5	151	77,0	198	101,5
106	54,0	152	77,5	199	102,0
107	54,5	153	78,1	200	102,6
108	55,0	154	78,6	201	103,2
109	55,5	155	79,1	202	103,7
110	56,0	156	79,6	203	104,2
111	56,5	157	80,1	204	104,7
112	57,0	158	80,7	205	105,3
113	57,5	159	81,2	206	105,8
114	58,0	160	81,7	207	106,3
115	58,6	161	82,2	208	106,8
116	59,1	162	82,7	209	107,4
117	59,6	163	83,3	210	107,9
118	60,1	164	83,8	211	108,4
119	60,6	165	84,3	212	109,0
120	61,1	166	84,8	213	109,5
121	61,6	167	85,3	214	110,0
122	62,1	168	85,9	215	110,6
123	62,6	169	86,4	216	111,1
124	63,1	170	86,9	217	111,6
125	63,7	171	87,4	218	112,1
126	64,2	172	87,9	219	112,7
127	64,7	173	88,5	220	113,2
128	65,2	174	89,0	221	113,7
129	65,7	175	89,5	222	114,3
130	66,2	176	90,0	223	114,8
131	66,7	177	90,5	224	115,3
132	67,2	178	91,1	225	115,9
133	67,7	179	91,6	226	116,4
134	68,2	180	92,1	227	116,9
135	68,8	181	92,6	228	117,4
136	69,3	183	93,7	229	118,0

Таблица III (продолжение)

Количество меди	Количество глюкозы	Количество меди	Количество глюкозы	Количество меди	Количество глюкозы
мг		мг		мг	
230	118,5	276	143,3	322	168,6
231	119,0	277	143,9	323	169,2
232	119,6	278	144,4	324	169,7
233	120,1	279	145,0	325	170,3
234	120,7	280	145,5	326	170,9
235	121,5	281	146,1	327	171,4
236	121,7	282	146,6	328	172,0
237	122,3	283	147,2	329	172,5
238	122,8	284	147,7	330	173,1
239	123,4	285	148,3	331	173,7
240	123,9	286	148,8	332	174,2
241	124,4	287	149,4	333	174,8
242	125,0	288	149,9	334	175,3
243	125,5	289	150,5	335	175,9
244	126,0	290	151,0	336	176,5
245	126,6	291	151,6	337	177,0
246	127,1	292	152,1	338	177,6
247	127,6	293	152,7	339	178,1
248	128,1	294	153,2	340	178,7
249	128,7	295	153,8	341	179,3
250	129,2	296	154,3	342	179,8
251	129,7	297	154,9	343	180,4
252	130,3	298	155,4	344	180,9
253	130,8	299	156,0	345	181,5
254	131,4	300	156,5	346	182,1
255	131,9	301	157,1	347	182,6
256	132,4	302	157,6	348	183,2
257	133,0	303	158,2	349	183,7
258	133,5	304	158,7	350	184,3
259	134,1	305	159,3	351	184,9
260	134,6	306	159,8	352	185,4
261	135,1	307	160,4	353	186,0
262	135,7	308	160,9	354	186,6
263	136,2	309	161,5	355	187,2
264	136,8	310	162,0	356	187,7
265	137,3	311	162,6	357	188,3
266	137,8	312	163,1	358	188,9
267	138,4	313	163,7	359	189,4
268	138,9	314	164,2	360	190,0
269	139,5	315	164,8	361	190,6
270	140,0	316	165,3	362	191,1
271	140,6	317	165,9	363	191,7
272	141,1	318	166,4	364	192,3
273	141,7	319	167,0	365	192,9
274	142,2	320	167,5	366	193,4
275	142,8	321	168,1	367	194,0

Таблица III (продолжение)

Количество меди	Количество глюкозы	Количество меди	Количество глюкозы	Количество меди	Количество глюкозы
мг		мг		мг	
368	194,6	400	212,9	432	231,6
369	195,1	401	213,5	433	232,2
370	195,7	402	214,1	434	232,8
371	196,3	403	214,6	435	233,4
372	196,8	404	215,2	436	233,9
373	197,4	405	215,8	437	234,5
374	198,0	406	216,4	438	235,1
375	198,6	407	217,0	439	235,7
376	199,1	408	217,5	440	236,3
377	199,7	409	218,1	441	236,9
378	200,3	410	218,7	442	237,5
379	200,8	411	219,3	443	238,1
380	201,4	412	219,9	444	238,7
381	202,0	413	220,4	445	239,3
382	202,5	414	221,0	446	239,8
383	203,1	415	221,6	447	240,4
384	203,7	416	222,2	448	241,0
385	204,3	417	222,8	449	241,6
386	204,8	418	223,3	450	242,2
387	205,4	419	223,9	451	242,8
388	206,0	420	224,5	452	243,4
389	206,5	421	225,1	453	244,0
390	207,1	422	225,7	454	244,6
391	207,7	423	226,3	455	245,2
392	208,3	424	226,9	456	245,7
393	208,8	425	227,5	457	246,3
394	209,4	426	228,0	458	246,9
395	210,0	427	228,6	459	247,5
396	210,6	428	229,2	460	248,1
397	211,2	429	229,8	461	248,7
398	211,7	430	230,4	462	249,3
399	212,3	431	231,0	463	249,9

Определение инвертированного сахара

Таблица IV

Количество меди	Количество инвертирован- ного сахара	Количество меди	Количество инвертирован- ного сахара	Количество меди	Количество инвертирован- ного сахара
мг		мг		мг	
90	46,9	98	51,1	106	55,3
91	47,4	99	51,6	107	55,9
92	47,9	100	52,1	108	56,4
93	48,4	101	52,7	109	56,9
94	48,9	102	53,2	110	57,5
95	49,5	103	53,7	111	58,0
96	50,0	104	54,3	112	58,5
97	50,5	105	54,8	113	59,1

Таблица IV (продолжение)

Количество меди	Количество инвертирован- ного сахара	Количество меди	Количество инвертирован- ного сахара	Количество меди	Количество инвертирован- ного сахара
мг		мг		мг	
114	59,6	160	84,3	206	109,6
115	60,1	161	84,8	207	110,2
116	60,7	162	85,4	208	110,8
117	61,2	163	85,9	209	111,3
118	61,7	164	86,5	210	111,9
119	62,3	165	87,0	211	112,5
120	62,8	166	87,6	212	113,0
121	63,3	167	88,1	213	113,6
122	63,9	168	88,6	214	114,2
123	64,4	169	89,2	215	114,7
124	64,9	170	89,7	216	115,3
125	65,5	171	90,3	217	115,8
126	66,0	172	90,8	218	116,4
127	66,5	173	91,4	219	117,0
128	67,1	174	91,9	220	117,5
129	67,6	175	92,4	221	118,1
130	68,1	176	93,0	222	118,7
131	68,7	177	93,5	223	119,2
132	69,2	178	94,1	224	119,8
133	69,7	179	94,6	225	120,4
134	70,3	180	95,2	226	120,9
135	70,8	181	95,7	227	121,5
136	71,3	182	96,2	228	122,1
137	71,9	183	96,8	229	122,6
138	72,4	184	97,3	230	123,2
139	72,9	185	97,8	231	123,8
140	73,5	186	98,4	232	124,3
141	74,0	187	99,0	233	124,9
142	74,5	188	99,5	234	125,5
143	75,1	189	100,1	235	126,0
144	75,6	190	100,6	236	126,6
145	76,1	191	101,2	237	127,2
146	76,7	192	101,7	238	127,8
147	77,2	193	102,3	239	128,3
148	77,8	194	102,9	240	128,9
149	78,3	195	103,4	241	129,5
150	78,9	196	104,0	242	130,0
151	79,4	197	104,6	243	130,6
152	80,0	198	105,1	244	131,2
153	80,5	199	105,7	245	131,8
154	81,0	200	106,3	246	132,8
155	81,6	201	106,8	247	132,9
156	82,1	202	107,4	248	133,5
157	82,7	203	107,9	249	134,1
158	83,2	204	108,5	250	134,6
159	83,8	205	109,1	251	135,2

Таблица IV

Количество
инвертирован-
ного сахара55,3
55,9
56,4
56,9
57,5
58,0
58,5
59,1

Таблица IV (продолжение)

Количество меди	Количество инвертирован- ного сахара	Количество меди	Количество инвертирован- ного сахара	Количество меди	Количество инвертирован- ного сахара
мг		мг		мг	
252	135,8	298	162,6	344	190,2
253	136,3	299	163,2	345	190,8
254	136,9	300	163,8	346	191,4
255	137,5	301	164,4	347	192,0
256	138,1	302	165,0	348	192,6
257	138,6	303	165,6	349	193,2
258	139,2	304	166,2	350	193,8
259	139,8	305	166,8	351	194,4
260	140,4	306	167,3	352	195,0
261	140,9	307	167,9	353	195,6
262	141,5	308	168,5	354	196,2
263	142,1	309	169,1	355	196,8
264	142,7	310	169,7	356	197,4
265	143,2	311	170,3	357	198,0
266	143,8	312	170,9	358	198,6
267	144,4	313	171,5	359	199,2
268	144,9	314	172,5	360	199,8
269	145,5	315	172,6	361	200,4
270	146,1	316	173,3	362	201,1
271	146,7	317	173,9	363	201,7
272	147,2	318	174,5	364	202,3
273	147,8	319	175,1	365	203,0
274	148,4	320	175,6	366	203,6
275	149,0	321	176,2	367	204,2
276	149,5	322	176,8	368	204,8
277	150,1	323	177,4	369	205,5
278	150,7	324	178,0	370	206,1
279	151,3	325	178,6	371	206,7
280	151,9	326	179,2	372	207,3
281	152,5	327	179,8	373	208,0
282	153,1	328	180,4	374	208,6
283	153,7	329	181,0	375	209,2
284	154,3	330	181,6	376	209,9
285	154,9	331	182,2	377	210,5
286	155,5	332	182,8	378	211,1
287	156,1	333	183,5	379	211,7
288	156,7	334	184,1	380	212,4
289	157,2	335	184,7	381	213,0
290	157,8	336	185,4	382	213,6
291	158,4	337	186,0	383	214,3
292	159,0	338	186,6	384	214,9
293	159,6	339	187,2	385	215,5
294	160,2	340	187,8	386	216,1
295	160,8	341	188,4	387	216,8
296	161,4	342	189,0	388	217,4
297	162,0	343	189,6	389	218,0

Таблица IV (продолжение)

Количество меди	Количество инвертированного сахара	Количество меди	Количество инвертированного сахара	Количество меди	Количество инвертированного сахара
мг		мг		мг	
390	218,7	404	227,8	418	237,8
391	219,3	405	228,6	419	238,5
392	219,9	406	229,3	420	239,2
393	220,5	407	230,0	421	239,9
394	221,2	408	230,7	422	240,6
395	221,8	409	231,4	423	241,3
396	222,4	410	232,1	424	242,0
397	223,1	411	232,8	425	242,7
398	223,7	412	233,5	426	243,4
399	224,3	413	234,3	427	244,1
400	224,9	414	235,0	428	244,9
401	225,7	415	235,7	429	245,6
402	226,4	416	236,4	430	246,3
403	227,1	417	237,1		

Таблица V

Определение молочного сахара (лактозы) по Сокслету

Количество меди	Количество молочного сахара	Количество меди	Количество молочного сахара	Количество меди	Количество молочного сахара
мг		мг		мг	
100	71,6	123	88,7	146	105,8
101	72,4	124	89,4	147	106,6
102	73,1	125	90,1	148	107,3
103	73,8	126	90,9	149	108,1
104	74,6	127	91,6	150	108,8
105	75,3	128	92,4	151	109,6
106	76,1	129	93,1	152	110,3
107	76,8	130	93,8	153	111,1
108	77,6	131	94,6	154	111,9
109	78,3	132	95,3	155	112,6
110	79,0	133	96,1	156	113,4
111	79,8	134	96,9	157	114,1
112	80,5	135	97,6	158	114,9
113	81,3	136	98,3	159	115,6
114	82,0	137	99,1	160	116,4
115	82,7	138	99,8	161	117,1
116	83,5	139	100,5	162	117,9
117	84,2	140	101,5	163	118,6
118	85,0	141	102,0	164	119,4
119	85,7	142	102,8	165	120,2
120	86,4	143	103,5	166	120,9
121	87,2	144	104,3	167	121,7
122	87,9	145	105,1	168	122,4

Таблица V (продолжение)

Количество меди	Количество молочного сахара	Количество меди	Количество молочного сахара	Количество меди	Количество молочного сахара
мг		мг		мг	
169	123,2	215	158,2	261	193,3
170	123,9	216	159,0	262	194,1
171	124,7	217	159,7	263	194,9
172	125,5	218	160,4	264	195,7
173	126,2	219	161,2	265	196,4
174	127,0	220	161,9	266	197,2
175	127,8	221	162,7	267	198,0
176	128,5	222	163,4	268	198,8
177	129,3	223	164,2	269	199,5
178	130,1	224	164,9	270	200,3
179	130,8	225	165,7	271	201,1
180	131,6	226	166,4	272	201,9
181	132,4	227	167,2	273	202,7
182	133,1	228	167,9	274	203,5
183	133,9	229	168,6	275	204,3
184	134,7	230	169,4	276	205,1
185	135,4	231	170,1	277	205,9
186	136,2	232	170,9	278	206,7
187	137,9	233	171,6	279	207,5
188	137,7	234	172,4	280	208,3
189	138,5	235	173,1	281	209,1
190	139,3	236	173,9	282	209,9
191	140,0	237	174,6	283	210,7
192	140,8	238	175,4	284	211,5
193	141,6	239	176,2	285	212,3
194	142,3	240	176,9	286	213,1
195	143,1	241	177,7	287	213,9
196	143,9	242	178,5	288	214,7
197	144,6	243	179,3	289	215,5
198	145,4	244	180,1	290	216,3
199	146,2	245	180,8	291	217,1
200	146,9	246	181,6	292	217,9
201	147,7	247	182,4	293	218,7
202	148,5	248	183,2	294	219,5
203	149,2	249	184,0	295	220,3
204	150,0	250	184,8	296	221,1
205	150,7	251	185,5	297	221,9
206	151,5	252	186,3	298	222,7
207	152,2	253	187,1	299	223,5
208	153,0	254	187,9	300	224,4
209	153,7	255	188,7	301	225,2
210	154,5	256	189,4	302	225,9
211	155,2	257	190,2	303	226,7
212	156,0	258	191,0	304	227,5
213	156,7	259	191,8	305	228,2
214	157,5	260	192,5	306	229,1

Таблица V (продолжение)

Количество меди	Количество молочного сахара	Количество меди	Количество молочного сахара	Количество меди	Количество молочного сахара
мг		мг		мг	
307	229,8	339	254,9	371	281,4
308	230,6	340	255,7	372	282,2
309	231,4	341	256,5	373	283,1
310	232,2	342	257,4	374	283,9
311	232,9	343	258,2	375	284,8
312	233,7	344	259,0	376	285,7
313	234,5	345	259,8	377	286,5
314	235,3	346	260,6	378	287,4
315	236,1	347	261,4	379	288,2
316	236,8	348	262,3	380	289,1
317	237,6	349	263,1	381	289,9
318	238,4	350	263,9	382	290,8
319	239,2	351	264,7	383	291,7
320	240,0	352	265,5	384	292,5
321	240,7	353	266,3	385	293,4
322	241,5	354	267,2	386	294,2
323	242,3	355	268,0	387	295,1
324	243,1	356	268,8	388	296,0
325	243,9	357	269,6	389	296,9
326	244,6	358	270,4	390	297,7
327	245,4	359	271,2	391	298,5
328	246,2	360	272,1	392	299,4
329	247,0	361	272,9	393	300,3
330	247,7	362	273,7	394	301,1
331	248,5	363	274,5	395	302,0
332	249,2	364	275,3	396	302,8
333	250,0	365	276,2	397	303,7
334	250,8	366	277,2	398	304,6
335	251,6	367	277,1	399	305,4
336	252,5	368	278,8	400	306,3
337	253,3	369	279,6		
338	254,1	370	280,5		

Объемное определение сахаров при помощи раствора Фелинга*

Объем 0,1 н. раствора тиосуль- фата, мл	Медь, мг	Глюкоза $C_6H_{12}O_6$, мг	Фруктоза, $C_6H_{12}O_6$, мг	Инверти- рованный сахар $C_6H_{12}O_6$, мг	Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$, мг	Лактоза $C_{12}H_{22}O_{11}$, мг	Мальтоза $C_{12}H_{22}O_{11}$, мг	Галактоза $C_6H_{12}O_6$, мг	Манноза $C_6H_{12}O_6$, мг	Арабиноза $C_5H_{10}O_5$, мг	Ксилоза $C_5H_{10}O_5$, мг	Рамноза $C_6H_{12}O_6$, мг
		Разн.	Разн.	Разн.	Разн.	Разн.	Разн.	Разн.	Разн.	Разн.	Разн.	Разн.
1	6,4	3,2	3,2	3,2	3,1	4,6	5,0	3,6	3,1	3,0	3,1	3,2
		3,1	3,2	3,2	3,1	4,6	5,5	3,4	3,2	3,0	3,2	3,3
2	12,7	6,3	6,4	6,4	6,2	9,2	10,5	7,0	6,3	6,0	6,3	6,5
		3,1	3,3	3,3	3,1	4,7	5,5	3,4	3,2	3,2	3,2	3,4
3	19,1	9,4	9,7	9,7	9,3	13,9	16,0	10,4	9,5	9,2	9,5	9,9
		3,2	3,3	3,3	3,1	4,7	5,5	3,6	3,3	3,1	3,3	3,4
4	25,4	12,6	13,0	13,0	12,4	18,6	21,5	14,0	12,8	12,3	12,8	13,3
		3,3	3,4	3,4	3,2	4,7	5,5	3,5	3,3	3,2	3,3	3,5
5	31,8	15,9	16,4	16,4	15,6	23,3	27,0	17,5	16,1	15,5	16,1	16,8
		3,3	3,6	3,4	3,2	4,8	5,5	3,6	3,3	3,2	3,3	3,4
6	38,2	19,2	20,0	19,8	18,8	28,1	32,5	21,1	19,4	18,7	19,4	20,2
		3,2	3,7	3,4	3,2	4,9	5,5	3,6	3,4	3,2	3,4	3,5
7	44,5	22,4	23,7	23,2	22,0	33,0	38,0	24,7	22,8	21,9	22,8	23,7
		3,2	3,7	3,3	3,2	5,0	5,5	3,6	3,4	3,3	3,4	3,5
8	50,9	25,6	27,4	26,5	25,2	38,0	43,5	28,3	26,2	25,2	26,2	27,2
		3,3	3,7	3,4	3,2	5,0	5,5	3,7	3,4	3,4	3,4	3,6
9	57,3	28,9	31,8	29,9	28,4	43,0	49,0	32,0	29,6	28,6	29,6	30,8
		3,4	3,8	3,5	3,3	5,0	6,0	3,7	3,4	3,4	3,4	3,6
10	63,6	23,3	34,9	33,4	31,7	48,0	55,0	35,7	33,0	32,0	33,0	34,4
		3,4	3,8	3,4	3,3	5,0	5,5	3,7	3,5	3,4	3,5	3,6
11	70,0	35,7	38,7	36,8	35,0	53,0	60,5	39,4	36,5	35,4	36,5	38,0
		3,3	3,7	3,5	3,3	5,0	5,5	3,7	3,5	3,4	3,5	3,6
12	76,3	39,0	42,4	40,3	38,3	58,0	66,0	43,1	40,0	38,8	40,0	41,6
		3,4	3,8	3,5	3,3	5,0	6,0	3,7	3,5	3,4	3,5	3,6

72,0 46,8 43,5 42,2 43,5 45,2 3,6

13	82,7	42,4 3,4	46,2 3,8	43,8 3,5	41,6 3,3	63,0 5,0	72,0 6,0	46,8 3,7	43,5 3,5	42,2 3,4	43,5 3,5	45,2 3,6
14	89,1	45,8 3,5	50,0 3,7	47,3 3,5	44,9 3,3	68,0 5,0	78,0 5,5	50,5 3,8	47,0 3,6	45,6 3,4	47,0 3,6	48,8 3,6
15	95,4	49,3 5,5	53,7 3,8	50,8 3,5	48,2 3,4	73,0 5,0	83,5 5,5	54,3 3,8	50,6 3,6	49,0 3,4	50,6 3,6	52,4 3,6
16	101,8	52,8 3,5	57,5 3,7	54,3 3,7	51,6 3,5	78,0 5,0	89,0 6,0	58,1 3,8	54,2 3,7	52,4 3,4	54,2 3,7	56,0 2,8
17	108,1	56,3 3,5	61,2 3,8	58,0 3,8	55,1 3,6	83,0 5,0	95,0 6,0	61,9 3,8	57,9 3,7	55,8 3,5	57,9 3,7	59,8 3,7
18	114,4	59,8 3,5	60,0 3,7	61,8 3,7	58,7 3,6	88,0 5,0	101,0 6,0	65,7 3,9	62,6 3,7	59,3 3,6	62,6 3,7	63,5 3,8
19	120,8	63,3 3,6	68,7 3,7	65,5 3,9	62,3 3,6	93,0 5,0	107,0 5,5	69,6 3,8	65,3 3,9	62,9 3,6	65,3 3,9	67,3 3,7
20	127,2	66,9 3,8	72,4 3,8	69,4 3,9	65,9 3,7	98,0 5,0	112,5 6,0	73,4 3,8	69,2 3,9	66,5 3,7	69,2 3,9	71,0 3,8
21	133,5	70,7 3,8	76,2 3,9	73,3 3,9	69,6 3,7	103,0 5,0	118,5 6,0	77,2 4,0	73,1 3,9	70,2 3,8	73,1 3,9	74,8 3,8
22	139,8	74,5 4,0	80,1 3,9	77,2 4,0	73,3 3,8	108,0 5,0	124,5 6,0	81,2 3,9	77,0 4,0	74,0 3,9	77,0 4,0	78,6 3,8
23	146,2	78,5 4,1	84,0 3,8	81,2 4,0	77,1 3,8	113,0 5,0	130,5 6,0	85,1 3,9	81,0 4,0	77,9 3,9	81,0 4,0	82,4 3,8
24	152,6	82,6 4,0	87,8 3,9	85,2 4,0	80,9 3,8	118,0 5,0	136,5 6,0	89,0 4,0	85,0 4,0	81,8 3,9	85,0 4,0	86,2 3,8
25	159,0	86,6	91,7	89,2	84,7	123,0	142,5	93,0	89,0	85,7	89,0	90,0

* См. метод Шоорля, стр. 325.

Важнейшие индикаторы

Таблица VII

Индикатор	Область перехода, pH	Цвет	
		в кислой среде	в щелочной среде
Тимоловый синий (тимолсульфоталеин)	1,2—2,8	Красный	Желтый
Диметиловый желтый (диметиламиноазобензол)	2,9—4,0	»	»
Бромфеноловый синий (тетрабромфенолсульфоталеин)	3,0—4,6	Желтый	Сине-фиолетовый
Метиловый оранжевый (диметиламиноазобензолсульфокислый натрий)	3,1—4,4	Красный	Желтый
Метиловый красный (диметиламиноазобензол- <i>o</i> -карбоновая кислота) .	4,2—6,3	»	»
Иодозин (тетраодфлуоресцеин)* . .	4,5—6,5	Бесцветный	Красный
водный слой		Слегка желтовато-красный	Бесцветный
эфирный слой		Бесцветный	Желтый
<i>n</i> -Нитрофенол	5,0—7,0	Бесцветный	Желтый
Бромкрезоловый пурпурный (дибром- <i>o</i> -крезолсульфоталеин)	5,2—6,8	Желтый	Фиолетовый
Бромтимоловый синий (дибромтимолсульфоталеин)	6,0—7,6	»	Синий
Лакмус	5,0—8,0	Красный	»
Феноловый красный (фенолсульфоталеин)	6,4—8,2	Желтый	Красный
Нейтральный красный (хлористоводородный диметиламинофеноаминоталазин)	6,8—8,0	Красный	Желтый
α -Нафтолфалеин	7,4—8,8	Слабый желтовато-красный	Сине-зеленый
Фенолфалеин	8,2—10,0	Бесцветный	Красный
Тимофалеин	9,3—10,5	»	Синий
Ализарин желтый R (<i>n</i> -нитробензол-азосалициловокислый натрий) . .	10,1—12,1	Желтый	Коричневато-красный

* Применяется в эфирном растворе.

Международная шкала показателей преломления растворов сахара при 20 и 28° С

Сахар, %	n_D^{20}	n_D^{28}	Сахар, %	n_D^{20}	n_D^{28}	Сахар, %	n_D^{20}	n_D^{28}
0	1,33299	1,33219	29	1,3793	1,3782	58	1,4373	1,4359
1	1,33443	1,33362	30	1,3811	1,3800	59	1,4396	1,4382
	1,33588	1,33506	31	1,3829	1,3818	60	1,4418	1,4403
3	1,33733	1,33649	32	1,3847	1,3835	61	1,4441	1,4426
4	1,33880	1,33795	33	1,3865	1,3853	62	1,4464	1,4449
5	1,34027	1,33941	34	1,3883	1,3871	63	1,4486	1,4471
6	1,34176	1,34089	35	1,3902	1,3890	64	1,4509	1,4494
7	1,34326	1,34238	36	1,3920	1,3908	65	1,4532	1,4517
8	1,34447	1,34387	37	1,3939	1,3927	66	1,4555	1,4540
9	1,34629	1,34538	38	1,3958	1,3946	67	1,4579	1,4564
10	1,34783	1,34691	39	1,3978	1,3966	68	1,4603	1,4588
11	1,34937	1,34844	40	1,3997	1,3985	69	1,4627	1,4612
12	1,35093	1,34999	41	1,4016	1,4003	70	1,4651	1,4635
13	1,35250	1,35155	42	1,4036	1,4023	71	1,4676	1,4660
14	1,35408	1,35312	43	1,4056	1,4043	72	1,4700	1,4684
15	1,35567	1,35470	44	1,4076	1,4063	73	1,4725	1,4709
16	1,35728	1,35630	45	1,4096	1,4083	74	1,4749	1,4733
17	1,35890	1,35791	46	1,4117	1,4104	75	1,4774	1,4758
18	1,36053	1,35953	47	1,4137	1,4114	76	1,4799	1,4783
19	1,36218	1,36117	48	1,4158	1,4145	77	1,4825	1,4809
20	1,36384	1,36282	49	1,4179	1,4166	78	1,4850	1,4834
21	1,36551	1,36448	50	1,4200	1,4187	79	1,4876	1,4860
22	1,36719	1,36615	51	1,4221	1,4207	80	1,4901	1,4884
23	1,36888	1,36782	52	1,4242	1,4228	81	1,4927	1,4910
24	1,37059	1,36952	53	1,4264	1,4250	82	1,4954	1,4937
25	1,3723	1,3712	54	1,4285	1,4271	83	1,4980	1,4963
26	1,3740	1,3729	55	1,4307	1,4293	84	1,5007	1,4990
27	1,3758	1,3747	56	1,4329	1,4315	85	1,5033	1,5016
28	1,3775	1,3764	57	1,4351	1,4337			

Таблица IX

Показатели преломления некоторых жиров и масел

Растительные твердые масла		при 40°
Какао		1,4537—1,4578
Кокосовое		1,4478—1,4497
Пальмовое (из мякоти плодов)		1,4499
Пальмоядерное		1,4495—1,4499
Жиры наземных животных		при 40°
Гусиный		1,4593—1,4603
Бараний		1,4550
Копытный технический		1,4612
» отбеленный		1,4607
Костяной, жидкий до 5°		1,4 14
» » » 10°		1,4622
Топленое коровье масло		1,4528—1,4555
Лошадиный		1,4600—1,4616

Таблица IX (продолжение)

Жиры наземных животных		при 40°
Костного мозга		1,4584
Бычий почечный		1,4562
Говяжье сало		1,4550—1,4590
Овечьего масла		1,4555
Свиное сало		1,4580—1,4606
Козьего масла		1,4500—1,4550
Растительные жидкие масла		при 20°
Арахисовое (земляных орехов)		1,4680—1,4720
Оливковое (из мякоти плодов)		1,4670—1,4710
Хлопковое из семян		1,4740—1,4760
Из семян красного бука		1,4710
Конопляное		1,4517
Тунговое		1,5200
» японское		1,5060
Рыжиковое		1,4760
Льняное		1,4840—1,4870
Маисовое		1,4750
Миндальное		1,4713
Маковое		1,4780
Оливковое ядерное		1,4700
Рапсовое		1,4740
Касторовое		1,4770—1,4780
Горчичное жирное		1,4730—1,4740
Кунжутное		1,4750
Соевое		1,4754
Подсолнечное		1,4754
Грецких орехов		1,4809
Жиры морских животных (ворвани)		
Дельфиний		1,4683
Из печени трески		1,4783
Тюлений		1,4760
Китовый		1,4704
Сардинок		1,4729

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Агарициновая кислота 260
 Аглюконы (генины) 377
 Адалин (α -бромдиэтилацетилмочевина) 342
 Адамкевича—Гопкинса реакция 356
 Аденин (6-аминопурин) 352
 Аденозинтрифосфорная кислота 264
 Адипиновая кислота 209, 244
 Адреналин (супраренин, *m*, *p*-диоксифенилэтанолметиламин) 155, 280, 281
 Азелаиновая кислота 245
 Азимидосоединения 147
 Азиновые производные 147
 Азокрасители, образование 92, 140
 Азолитминовая бумага 262
 Азот, открытие 11
 Акониин 395, 399, 401
 Аконитиновая кислота 260
 Акридин 165
 Акролеин 83, 172
 Акролеиндимедон 180
 Активный водород, определение по Церевитинову 52
 Аланин (α -аминопропионовая кислота) 139, 268, 269, 270, 271, 272
 Алголевая проба 28
 Алифатические амины первичные 139
 Алифатические (жирные) кислоты 215
 Алкалоиды 45, 127, 144, 389
 — гидрастиса 405
 — группы атропина 421
 — — никотина 423
 — ипекакуаны 405
 — кофе, чая и какао 409
 — опиума 412
 — определение в лекарственных препаратах 399
 — определение в частях растений 389
 — пасленовых 421
 — спорыньи 390
 — стрихнина 424
 — физостигмина 429
 — хинной коры 432
 Алкилирование фенолов 95
 — аминов 137
 Алкилсульфиды 312
 Алкоксигруппа, определение 118, 290
 — — весовой метод 118
 — — объемные методы 120
 Аллантоин 354
 Аллантоиновая кислота 354
 Аллантоиназа 354
 Аллилгорчичное масло 372, 380, 381
 Аллиловый спирт 49, 50, 60
 Аллилфенилбарбитуровая кислота 344, 345
 Аллокориичная (*цис*-коричная) кислота 239
 Аллоксантин 350
 Альбумин сыворотки крови 357
 — молока 328
 Альбуцид 313, 314, 316
 Альдегидаммиак 185
 Альдегидины 147
 Альдегидная группа 171
 — смола 186
 Альдегидное прогоркание жиров 364
 Альдегиды 170, 368
 — алифатические 172, 175, 179
 — ароматические 172, 189
 — бисульфитные соединения 173
 — восстановительные свойства 172
 — гидразоны 174, 175, 178
 — количественное определение 177
 — оксимы 176, 178
 — реакция конденсации 174, 202
 — — присоединения 173
 — — с бензидином 171
 — — — димедоном 177, 179, 180, 185
 — — — фуксинсернистой кислотой 170, 179, 185
 — семикарбазоны 176, 177
 — цветные реакции 170, 179
 Альдозы 89, 320, 324
 Альдегидокислоты 303
 Альдоксимы 176
 Амалиновая кислота (тетраметилаллоксантин) 351, 409
 Амидное число 295
 Амилаза 334
 Амилен 28, 71
 Амилоза 334
 Амиловые спирты 71
 втор-Амиловый спирт 60
 н-Амиловый спирт 28, 59, 60, 71
 трет-Амиловый спирт (диметилэтилкарбинол) 72
 Амилопектин 334
 Амигдалин 380
 Амилацетат 291
 Аминобензальдегид 190
 п-Аминобензоилдиэтиламиноэтанол (новокаин) 280
 п-Аминобензойной кислоты этиловый эфир (анестезин) 279
 п-Аминобензолсульфоновой кислоты амид (амид сульфаниловой кислоты, протальбин, белый стрептоцид) 312
 α -Аминоглутаровая кислота (глутаминовая кислота) 275
 — — амид (глутамин) 275
 Аминогруппа, определение по Ван-Сляйку 145, 270
 — первичная алифатическая 145
 — — ароматическая 146

- Аминогуанидин 303
 α -Амино- δ -гуанидино- n -валериановая кислота (d -аргинин) 273
 Аминодикарбоновые кислоты 269
 p -Аминодиметиланилин 138
 α -Аминоизовалериановая кислота (d -валин) 273
 α -Аминоизокапроновая кислота (l -лейцин) 271
 Аминокислоты 267, 355
 — алифатические 271
 — ацилирование 269
 — количественное определение 269, 283
 — определение в вытяжках из растений 284
 — — по Ван-Сляйку 270
 — формольное титрование 269
 — циклические 279
 Аминомасляная кислота 269
 α -Амино- β -метил- n -валериановая кислота (d -изолейцин) 274
 Аминометрия 143
 α -Амино- β -оксипропионовая кислота (d , l -серин) 276
 2-Амино-6-оксипурин (гуанин) 351
 α -Аминопропионовая кислота (α -аланин) 272
 6-Аминопурин (аденин) 352
 p -Аминосulьфобензойной кислоты амид (сульфаниловой кислоты амид) 312
 Аминоуксусная кислота (гликоколь) 233, 271
 Аминофенолы 154
 m -Аминофенол 154
 o -Аминофенол 154
 p -Аминофенол 154
 — этиловый эфир (фенетедин) 154
 Аминоянтарная кислота (l -аспарагиновая кислота) 274
 — — амид (l -аспарагин) 274
 Амины 135
 — алифатические 135, 142, 148
 — алкилирование 137
 — ароматические 135, 142, 143, 150, 155
 — ацилирование 136
 — вторичные 135, 138, 139, 140, 141, 142, 143
 — замещенные 154
 — качественные реакции 135
 — количественное определение 143
 — p -нитробензилпроизводные 138
 — первичные 135, 139, 140, 142, 143
 — третичные 135, 139, 141
 — цветные реакции 139
 Амита 344, 345
 Аммониевые основания четвертичные 165, 167
 Аммонийные соли органических кислот, получение 213
 Аммоний янтарнокислый 246
 Аммония бензоат 238
 — ванадат 93
 Ангидриды кислот 284
 Аневрин (витамин B_1 , тиамин) 443
 Анестезин 279
 Анизальдимедон 180, 191
 p -Анизидин 154
 Анизол 96
 α -Анилидо- N -фенилдигидропиридиний, бромистый 160
 Анилин 136, 137, 138, 139, 148, 150
 Анилина формиат 228
 Анисовая кислота, хлорангидрид 50
 Анисовый альдегид 171, 172, 174, 180, 191
 — — оксим 191
 — — p -бромфенилгидразон 191
 Антипеллагрический витамин, никотиновая кислота, амид никотиновой кислоты 444
 Антипирин 157, 391
 Антоцианы 377
 Антрахинон 31, 36, 130
 Антрахинон- β -карбоновой кислоты хлорангидрид 49
 — — эфиры 50
 Антрацен 35
 Апиол 127
 Апоморфин 62, 391, 392, 416, 418, 419
 Арабиноза 324, 325, 329, 382, 464
 d -Арабиноза 329, 377
 l -Арабиноза 377
 Арахидоновая (эйкозановая) кислота 215
 Арбутин 252, 377, 380
 Аргинин 270
 d -Аргинин 273
 Ареколин 399
 Арилмочевины 141
 Арилтиомочевины циклические 148
 Ароматические углеводороды, определение сульфированием 28
 — — определение нитрованием 29
 — — отделение от олефинов 30
 — — открытие 27
 — — растворяющая способность 27
 — — цветные реакции 31
 Аскорбиновая кислота (витамин С) 445
 Аспарагин 270
 l -Аспарагин (аминоянтарной кислоты амид) 274
 Аспарагиновая кислота 260, 268, 270
 l -Аспарагиновая кислота (аминоянтарная кислота) 274
 Аспирин (ацетилсалициловая кислота) 158, 233, 255
 Асфальт 27
 Атоксил 141
 Атропин 392, 393, 395, 396, 398, 399, 421
 Ацетальдегид, см. также Уксусный альдегид 70, 140, 171, 172, 179, 181, 185
 — определение в эфире 125
 Ацетальдимедон 180
 Ацетамид 232, 295
 Ацетанилид 141, 151, 155, 233, 286
 Ацетаты 232, 233, 234, 268
 Ацетил хлористый 42, 136
 — бромистый 42
 Ацетильной группы открытие в сульфамидах 314
 Ацетилен 38
 Ацетилениды 38, 39
 Ацетиленовые углеводороды 14, 38
 Ацетилирование 47, 56, 77, 136
 Ацетилметилкарбинол 78, 79
 Ацетилсалициловая кислота (аспирин) 233, 255
 Ацетилцеллюлоза 336
 Ацетины 81

Ацетиновый метод определения глицерина 85

Ацетон 65, 69, 70, 132, 176, 178, 185, 201, 202, 206, 207, 264, 313

Ацетона оксим 206

— фенилгидразон 206

— семикарбазон 206

Ацетондикарбоновая кислота 263—266

Ацетонитрил 201, 233, 298

Ацетонурия 67

Ацетофенон 208

— оксим 208

Ацетоуксусная кислота 304

Ацетоуксусный эфир 304

Ацетоянтарная кислота 201

Ацетфенетедин, см. также Фенацетин 154

Ацидол, см. также Бетанин хлористоводородный 279

Ацилирование спиртов и фенолов 47

— аминов 136

— спиртов 49, 50

— фенолов 95

Ацилирующие средства 50

Ацилпроизводные аминокислот 269

Ацильная группа, количественное определение 50

Б

Бадиональ 314, 315, 316

Барбалоин 379

Барбитуровая кислота (малонилмочевина) 193, 343

Бегеновая (докозановая) кислота 215

Бейльштейна проба 12

Белки 142, 341, 355, 391

— желтка 359

— количественное определение 357

— молока 359

— мяса 359

— определение серы 358

— растительные 357

— содержание азота 357

— удаление 358

Бензальазин 189

Бензальанилин 189

Бензальацетон 202, 203

Бензальдегид 172, 175, 178, 180, 181, 189

Бензальдегид-циангидрин 373, 374

Бензальдимедон 180

Бензамид 295

Бензидин 49, 138, 153, 171, 188

Бензиламин 138, 154

Бензиловый спирт 75

Бензильные группы, определение в бензиловых эфирах 124

Бензилцианид 298

Бензин 27, 28, 312

Бензоил хлористый 42, 48

Бензоилгликокол (гиппуровая кислота) 271

Бензоилирование гидроксилсодержащих соединений 48, 81

— аминов 136

Бензоилкреатинин 278

Бензойная кислота 76, 190, 214, 238, 241, 252

— — этиловый эфир 291

— — производные 238

Бензойный ангидрид 287

Бензол 31

N-Бензолсульфогидроксиламин 176

Бензолсульфохлорид 42, 50

Бензофенон 178, 208

p-Бензохинон (хинон) 129

Берберин 127, 402

Бетанин 278

Биндон (ангидро-бис-индандион), реакция с аминами 142, 161

Биуретовая реакция 283, 356

Борнсол 210

Брассидиновая кислота 237

ω-Бромацетофенон, реакции с солями кислот 214

Бромбензойная кислота, хлорангидрид 50

α-Бромдиэтилацетилмочевина (адалин) 342

α-Бромизовалерилмочевина (бромурал) 342

Бромоформ 44, 109

Бромурал (α-бромизовалерилмочевина) 155, 342

p-Бромфенацилбромид 214

p-Бромфенациловые эфиры 214

p-Бромфенилгидразин 174, 178, 193

Бруцин 392, 393, 395, 426

Бутанон-2 (метилэтилкетон) 207

n-Бутиллалилбарбитуровая кислота (идо-бутал) 345

1,2-Бутиленгликоль 79

1,3-Бутиленгликоль 79, 80

1,4-Бутиленгликоль 80

2,3-Бутиленгликоль (γ, γ-диоксибутан) 78, 79

втор-Бутиловый спирт 60

n-Бутиловый спирт 49, 50, 59, 60, 71, 74

трет-Бутиловый спирт (триметилкарбинол) 49, 58, 71

Бутиролактон 299

Бутирон 207

В

n-Валериановая кислота 215

Валин (α-аминоизовалериановая кислота) 270, 273

Ванадат аммония 93

Ванилаль 193, 194

Ванилальдимедон 180, 192, 193

Ванилин 58, 68, 76, 77, 113, 139, 171, 172, 174, 178, 180, 191, 201, 380

Ванильный сахар 193

Ван-Слейка метод 139, 145, 270

Вейделя проба 351

Вератридин 403

Вератрин 391, 393, 395, 403

Вератровый альдегид 171, 172, 173

Вератрол 250

Веронал (диэтилбарбитуровая кислота) 344, 345, 346, 347, 391

Винная кислота 72, 84, 89, 135, 181, 229, 235, 241, 244, 246, 248, 252, 258, 266

— — рацемат 262

— — d-форма 262

— — l-форма 262

Винный уксус 83

Вино 73, 78, 83, 226, 262, 266

Виноградный сахар (глюкоза) 329

Виноформ (5-хлор-7-иод-8-оксихинолин) 165

Витамин А 442
 Витамин антипеллагрический 444
 Витамин В₁ (аневрин, тиамин) 443
 Витамин В₂ (лактофлавин, рибофлавин) 443
 Витамин D 447
 Витамин С (аскорбиновая кислота) 445
 Витамин Е (токоферол) 448
 Витамины 361, 442
 Водородное число 16
 — — — определение по Грюну 17
 Ворвань 20, 263
 Воска 365
 Вульналин (5-хлор-7-бром-8-оксихинолин) 165

Г

Галактоза 320, 322, 324, 326, 329, 377, 382, 464
 Галактуроновая кислота 382
 Галловая кислота 81, 127, 256
 — — — производные 257
 Галлотаннины 386, 387
 Галоидопроизводные 41
 Галоиды 41
 — — — количественное определение 41
 — — — открытие 12
 — — — подвижные 42
 Гваякол (метилловый эфир пирокатехина) 62, 81, 93, 108
 — — — карбонат (дуотал) 108
 — — — пикрат 108
 Гедерин 383, 384
 Геддовый воск 365, 366
 Гексагидропиридин (пиперидин) 162
n-Гексадекановая кислота (пальмитиновая) 215
 Гексаметилентетрамин (уротропин) 142, 143, 179, 181, 182
 γ -Гексахлорциклогексан (гаммексан) 46
 Гексан 27
 Гексен 28
n-Гексиловый спирт 49, 50
 втор-Гексиловый спирт 60
 Генины (аглюконы) 377
 Гексозы 89, 321, 329
 Генциановый фиолетовый 77
 Гептановая кислота (энантовая) 215
n-Гептиловый спирт 49, 50
 Гераниол 49, 50
 Герапатит 429
 Гермерин 404
 Гермин 404
 Героин (диацетилморфин) 420
 Гесперидин 379
 Гидрастин 127, 398, 404
 Гидрастинин 405
 Гидрастиса алкалоиды 404
 Гидрокофейная кислота 90
 Гидроксамовые кислоты 176, 295, 298
 Гидроксиламин 176, 191, 207
 Гидроксилсодержащие соединения 47
 Гидрохинин 429
 Гидрохинон, см. *p*-Диоксибензол
 Гиосциамин 400, 421, 422
 Гиосцин 422
 Гиппуровая кислота (бензоилгликоколь) 270, 271

Гистамин 159
 Гистидин 270, 282, 284, 356
 Гликозиды 377, 382, 386
 — — — количественное определение 380
 — — — ферментативное расщепление 378
 — — — цветные реакции 378
 Гликоколь (аминоуксусная кислота, глицин) 267, 268, 270, 271, 277
 Гликолевая кислота 241, 259
 Гликоли, свойства 79, 80
 Глиоксиловая кислота 241, 259, 282, 303
 Глицерин 79, 80, 81, 360
 — — — диацетат (диацетин) 81
 — — — количественное определение 85
 — — — моноацетат (моноацетин) 81
 — — — окисление 86
 — — — открытие в пищевых продуктах 84
 — — — — — фармацевтических препаратах 84
 — — — — — триацетат (триацетин) 81
 Глицериновая кислота 259
 Глицероза 82
 Глицил-глицин 269
 — — — молока 358
 Глобулин сывороточный 357
 Глобуцид 313—317
 Глутамин 275
 Глутаминовая кислота, (α -аминоглутаровая кислота) 264, 269, 271, 275, 277
 Глутаровая кислота 209
 Глутатион (глутаминил-цистеинил-гликоколь) 277
 Глюкоза (Виноградный сахар) 105, 270, 320, 322—326, 329, 331, 377, 455, 464
 — — — озазон 321, 329
 — — — определение в смеси с фруктозой 332
 Глюконовая кислота 259
 Глюкуроновая кислота 259, 382
 Гомопирокатехин 90
 Гомохининдин 400
 Горный воск 365, 366
 Горчичное масло 372, 373
 Гуанидин 348
 Гуанин 351

Д

Двойные углеродные связи 13
 — — — гидрирование 15
 — — — качественное определение 13
 — — — количественное определение 15
 — — — присоединение галоидов 19
 — — — — — кислорода 21
 — — — — — малеинового ангидрида 22
 — — — — — родана 20
 — — — — — цветные реакции 13
 Дебеналь 316
 Дебеналь М 316
 Дезацон 167
 Дезоксихолевая кислота 439
 Декалин (декагидронафталин) 27, 37
n-Декановая кислота (каприновая) 215
 Декстрины 334, 336, 391
 Депсиды 386, 388
 Дерматол 257
n-Дециловый спирт 49, 50
 Диазобензолиимид 25
 Диазоуксусный эфир 25

Диал 344, 345
 Диаллилбарбитуровая кислота (диал) 345
 3,5-Диаминобензойная кислота 238
 α , ϵ -Диамино-*n*-капроновая кислота (ли-
 зин) 270, 273
 Диамины ароматические 147
o-Диамины 143, 147, 148
m-Диамины 147
p-Диамины 147
 Диарилтиомочевины 141, 148
 Диастаза 334, 335
 Диацетил 78, 210
 Диацетилморфин (героин) 420
 Диацетоянтарная кислота 201
 Дибензальацетон 202
 Дибензальсорбит 90
 Дибромуретан 42
 Дигидрокодеинон (дикодид) 421
 Дигитоксин 380
 Дигитониды 433
 Дигитонин 383, 384, 433
 Диеновое число 23
 Диизобутирилкетон (изовалерон) 207
 Диизопропилкетон (тетраметилацетон) 207
 Дииндол 162
 Диодфенолиод 42
 Дикодид (дигидрокодеинон) 421
 Диксантилмочевина 340
 Дилаудид 421
 Димедон 63, 177, 303
 Диментилоксалат 76
 Диметиламин 149
 — хлористоводородная соль 149
p-Диметиламинобензальдимедон 180
p-Диметиламинобензойный альдегид 31, 95,
 156, 171, 190
 Диметиланилин 152
 Диметилглиоксим 78
 Диметилдигидрорезорцин (димедон) 63, 177,
 303
 Диметилмалоновая кислота 244
 Диметилнафталины 35
 Диметилнитрозамин 149
 Диметилфенолы (ксиленолы) 103
 Диметилэтилкарбинол (*трет*-амиловый
 спирт) 49, 50, 58, 72
 α -Динафтилкарбинол 106
 α , β -Динафтопиран 106
 3,5-Динитробензид 139
 2,5-Динитробензойная кислота 135
 3,5-Динитробензойная кислота 48
 — — эфиры 49
m-Динитробензол 202
 Динитробензолы 132, 133
o-Динитросоединения 132
 2,4-Динитротолуол 32
 2,4-Динитрофенилгидразин 175, 178
 Диоксиацетон 81
 Диоксибензойные кислоты, цветные реак-
 ции с хлоридом железа (III) 90
m-Диоксибензол (резорцин) 108
 — диацетат 108
 — дибензоат 108
p-Диоксибензол (гидрохинон) 110, 113
 — диацетат 110
 — дибензоат 110
 — определение в присутствии других фе-
 нолов 111
 2,7-Диоксинафталин 45, 241

2,6-Диоксипурин (ксантин) 350, 351
 Дипропилбарбитуровая кислота 345
 Ди-*n*-пропилкетон (бутирон) 207
 Дисахариды 330
 Дифениламин 138, 152
 Дифенилкарбаминовой кислоты хлорангид-
 рид 55
 Дифенилметан 31
 1,4-Дифенилкарбазид 176
 4,4-Дифенилсемикарбазид 176
 2,4-Дихлоранилин 286, 287
 Дихлордифенилтрихлорметан (ДДТ) 46
 Диэтиламин 149
 Диэтилбарбитуровая кислота (веронал)
 345, 346
 Диэтилбарбитуровокислый натрий (меди-
 нал) 346
 Диэтиленгликоль 78—80
 Диэтиленовые углеводороды 14, 22
 Диэтилкетон (пропион) 207
 Диэтилмалоновая кислота 245
 Диэтилнитрозамин 149
 Диэтиловый эфир 124
 — — определение в этиловом спирте 125
 Докозановая кислота (бегеновая) 215
 Дормин 345
 Драконова кровь 27, 37, 38
 Дубильные вещества 386
 Дульцин 154, 297, 348
 Дуотал 108

Ж

Желатина, пропитанная кровью 384—386
 Желчные кислоты 438
 Жиры 360, 391, 467
 — морских животных (ворвань) 363, 468
 — открытие глицерина 360
 — — прогорклости 363
 — проба омыления 360
 — прогоркание альдегидное 364
 — — кетонное 364
 — растительные 467, 468

З

Зубная паста, открытие глицерина 83

И

Идобутал 345
 Иервин 404
 Изоамиловый спирт (изобутилкарбинол) 49,
 50, 58, 59, 72
 Изобутилацетат 233
 Изобутиловый спирт 49, 50, 58, 59, 71
 Изовалеральдимедон 180
 Изовалериановая кислота 215
 Изолейцин (α -амино- β -метил-*n*-валериано-
 вая кислота) 274
 Изомальтол 252
 Изонал 345
 Изонитрильная реакция 43
 Изонитрилы 298
 Изопропилаллилбарбитуровая кислота
 (изонал) 345

Изопропилбарбитуровая кислота 345
 Изопропиловый спирт 49, 50, 58, 60, 69
п-Изопропил-*м*-крезол (тимол) 103
 Изопурпурная кислота 106
 Изотинсерная кислота 28
 Изохинолин 165, 389
 Имидазол (глиоксалин) 159
 Имидазолилэтиламин (гистамин) 159
 Инвертные мыла 167
 Инден 31
 Индигокармин 230, 231
 Индол 162
 Индофенильная реакция 32, 93
 Иодоформ 44
 Иодное число 371
 — — гидрирования 19
 Иодоформная проба 64, 248
 Ипрал 344

К

Казеин 358
 Какао, определение содержания теобромина 411
 Какодил 232
 Кальциферол 448
 Камфора 209
 — синтетическая, отличие от натуральной 210
 Канадский бальзам 375
 Канделиловый воск 365, 366
 Канифоль 375
 Каприловая (*н*-октановая) кислота 215, 226, 227
 Каприновая (*н*-декановая) кислота 215
н-Капроновая кислота 215
 Карбазол 31
 Карбаминовой кислоты этиловый эфир (уретан) 296
 Карбоксильная группа 212
 Карбонильное число 203, 205, 376
 Карвакрол 93
d-Карвона динитрофенилгидразон 175
l-Карвона динитрофенилгидразон 175
 Карнаубский воск 365, 366
 Каротиноиды 442, 449
 Касторовое масло 360, 363
 Катализаторы гидрирования 15
 Катехин 386
 Квартамон 167
 Кварцитрин 379
 Кетогексозы 320, 322, 324
 Кетоны 201, 368
 — гидразоны 202, 203
 — α , β -ненасыщенные 202
 — общие реакции 201
 — оксимы 202, 203
 — реакции конденсации 202
 — семикарбазоны 202, 209
 — цветные реакции 201
 — циклические 208, 209
 2-Кетостеариновая кислота 201
 Кислород, открытие 13
 Кислотное число 216, 217, 363, 365, 366, 375, 376
 Китайский воск 365, 366
 Кодан-тинктура 167
 Кодеин 62, 77, 81, 89, 321, 392, 395, 398, 417

Кожный порошок 387
 Кокаин 392, 406
 Кокосовое масло 20, 224, 227
 — мыло 226, 227
 Колхицин 390, 391, 393, 395, 398, 407
 Кониин 389, 391, 398, 408
 Кониферин 380
 Конского каштана сапонин 383, 384
 Коричная кислота (β -фенилакриловая) 15, 214, 239, 252, 259
 — — *транс*-форма 239
 — — *цис*-форма (аллокориновая кислота) 239
 Коричный альдегид 171, 172, 175, 180, 196, 243
 Корицы масло 196
 Корковая кислота 245
 Кормовой свеклы сапонин 383
 Катарнин 127
 Кофе, определение кофеина 410
 Кофеин 1,3,7-триметил-2,6-диоксипурин 158, 350, 390—393, 395, 409, 410
 Кофейная кислота 388
 Крахмал 334, 335
 Креатин 277
 Креатинин 277, 278
о-Крезол 90, 92, 93, 98
м-Крезол 90, 91, 92, 93, 98
п-Крезол 90, 92, 98
 Крезоловые мыла 101
 Крезолы, определение при совместном присутствии 99
 Креолин 101
 Кротональдимедон 180
 Кротоновое масло 360
 Ксантгидрол 340, 341
 Ксантин 350, 351
 Ксантогенат-иодное число 59, 60
 Ксантогенаты 59
 Ксантопротеиновая реакция 284, 356
 1,2-Ксиленол-3 90, 102
 1,2-Ксиленол-4 102
 1,3-Ксиленол-2 103
 1,3-Ксиленол-4 90, 91, 103
 1,3-Ксиленол-5 91, 103
 1,4-Ксиленол-3 103
 Ксилоза 325, 377, 382, 464
 Ксилолы 30, 31, 32
о-Ксилол 33
м-Ксилол, содержание в товарном ксилоле 33
п-Ксилол 33
 Куколя сапонин 383
 Кумарин (лактон *о*-оксикориновой кислоты) 299
о-Кумаровая кислота 299
 Куминальдимедон 180
 Куминовый альдегид 174, 175, 180
 Кумол 30, 31
 Кунжутное масло 20, 361, 362
 Купреин 429, 430

Л

Лактоза (молочный сахар) 322, 324, 325, 331, 359, 461, 464
 Лактоны 298
 Лактофенин 154

Лактофлавин 442
 Ланоген 127
 Ланолин 365, 366
 Лассеня проба 11, 296
 Лауриновая кислота (*n*-додекановая) 214, 215
 — — хлорангидрид 50
 Левулиновая кислота 201
 Легалья реакция 206
 Лейцин (α -аминоизокапроновая кислота) 269, 270, 271, 274
 Либермана реакция 133, 431
 Лигноцериновая кислота 215
 Лизин (α, ω -диамино-*n*-капроновая кислота) 270, 273
 Лизол 101
 Лимонная кислота 84, 135, 158, 229, 233, 241, 244, 246, 248, 258, 260, 262, 263
 — — определение в присутствии других органических кислот 266
 — — — — пищевых продуктах 266
 — — — — отличие от винной 264
 — — — — производные 263, 264
 Лимонное масло 188, 189
 Линолевая кислота 21, 218, 219, 237
 Линоленовая кислота 218, 219, 237
 Луцидол (перекись бензоила) 288
 Льняное масло 20
 Люминал 344, 345, 346, 347
 Люминалнатрий 344

М

Майера реактив 182, 394, 395
 Маковое масло 360
 Малеиновая кислота 244, 245
 Малоновая кислота 243
 Мальтоза (солодовый сахар) 323, 324, 332, 464
 Мальтол 252
 Маннит 82, 88, 326
 — гексаацетат 88
 — гексабензоат 88
 Манноза 89, 320, 325, 329, 464
 Марбададь 314—316
 Марфанил 314, 317
 Масло земляных орехов 360
 — какао 20
 Масляная кислота 236
 — — качественные реакции 236
 — — определение в присутствии каприловой кислоты 226
 — — — — — других кислот 227
 — — — — — пищевых продуктах 227
 — — — — — сладких винах 227
 — — — — — производные 236
 Медиал 344, 346
 Мезитилен 30, 31
 Мелиссиновая кислота 215
 Меллилотовая кислота 300
 Ментилацетат 76
 Ментилбензоат 76
 Ментол 76
l-Ментол 76
d, l-Ментол 76
 Ментон 175
 Меркаптаны 311
 β -Меркапто- α -аминопропионовая кислота (*l*-цистеин) 275

Металлы, открытие 13
 Метальдегид 107, 185
 Метацин 154
 Метиламин 138, 148
 — пикрат 148
 — хлористоводородная соль 148
 Метилацетоуксусная кислота 201
 Метилбиндон 143
 2-Метилбутанол-1 49, 50
 Метил-втор-бутилкетон 207
 Метиленовые эфиры 127
 Метиленовый голубой 12, 319
 Метиленоксидной группы открытие 127
 Метилизопропилкетон метилбутанон 207
 Метилиндола (скатол) 163
 1-Метилнафталин 35
 2-Метилнафталин 35
 Метилнонилкетон 175, 202
 Метиловые сложные эфиры 213
 Метиловый спирт 49, 50, 58, 59, 60
 Метилпропилкетон (пентанон-2) 207
 Метилфенилбарбитуровая кислота 345
 Метилциклогексан 27
 2-Метилциклогексанон 208
 — семикарбазон 209
 3-Метилциклогексанон 208
 4-Метилциклогексанон 208
 Метилциклогексен 27
 Метилэтилкетон (бутанон-2) 202, 207
 Метоксильное число 376
 Метоксильной группы определение 118—122
 — и этоксильной группы раздельное определение 123
 Микробин 239
 Милона реактив 93, 111, 252, 281, 292
 — реакция 356
 Миндальная кислота, нитрил 298
 Миндальное масло 20, 237, 360
 Миристиновая (*n*-тетрадекановая) кислота 215
 Молиша реакция 82, 321
 Молочная кислота (α -оксипропионовая кислота) 79, 84, 229, 233, 235, 241, 247
 — — определение в экстрактах животных тканей 250
 — — — — — присутствии β -оксимасляной кислоты 251
d-Молочная кислота 247
l-Молочная кислота 247
d, l-Молочная кислота 247
 — — лактид 249
 Молочный сахар (лактоза) 331
 Моноарилмочевины 141
 Моноидобегеновая кислота, кальциевая соль (сайодин) 42
 Мономентилфталат 76
 Моносахариды 319
 — цветная реакция открытия редуцирующих сахаров 321
 Морфин 181, 321, 390, 391, 395, 398, 409, 415
 Морфин сернокислый 61
 Мочевая кислота 350, 352
 Мочевина 339
 — арилзамещенная 348
 — ацильные производные 342
 Мыльный корень 383
 Муравьиная кислота 63, 121, 181, 183, 214, 227, 233, 244, 248, 260
 — — амид 295

Муравьиная кислота, изоамиловый эфир 291
 — — качественные реакции 228
 — — количественное определение 229
 — — этиловый эфир 291
 Мурексид 350
 Мурексидная реакция 351, 353
 Мутаротация 323, 329
 Мышьяк, открытие 13

Н

Наркотин 127, 398, 413
 Нарцисс 391, 398, 414
 Наталоин 379
 Нафталин 31, 33
 — гомологи 35
 α -Нафтиламин 49, 139, 153
 β -Нафтиламин 139, 153
 α -Нафтилацетат 104
 β -Нафтилацетат 105
 Нафтилгидантоиновые кислоты 268, 269
 α -Нафтилизоцианат 268
 β -Нафтоксиуксусная кислота 105
 Нафтионовая кислота 171
 α -Нафтол 43, 89, 90, 93, 94, 104
 β -Нафтол 81, 82, 89, 90, 105, 181
 Нафторезорцин 93, 321
 α -Нафтохинон 130
 β -Нафтохинон 130
 Нафтохиноновая реакция аминокислот 267
 α , β -Ненасыщенные кетоны 202
 Неомыляемые, определение в жирах 361
 Неоулирон 314, 317
 Нераль 188
 Несслера реактив 173
 Никела реактив 292
 Никотин 392, 393, 423
 Никотиновая кислота 444
 — — амид 444
 Ниландера реакция 319
 Нингидрин 267
 Нипабензил 292
 Нипагин А 292
 Нипагин М 292
 Нипазол 292
 Нипаккомбин 292, 293
 o -Нитрамин 142
 Нитранилины 151
 m -Нитранилин 152
 o -Нитранилин 151
 p -Нитранилин 151
 Нитрилы 298
 Нитробензальдегид, определение нитро-
 группы 133
 m -Нитробензальдегид 174, 190
 o -Нитробензальдегид 171, 190
 m -Нитробензгидразид 193, 196
 Нитробензиламины 138
 Нитробензойная кислота, определение ни-
 трогруппы 133
 — — хлорангидрид 50
 m -Нитробензойная кислота 239
 o -Нитробензойная кислота 239
 p -Нитробензойная кислота 239
 Нитробензол 132, 133
 p -Нитробензил хлористый 58
 Нитрогидроксиламин 176..

Нитрозоантипирин 157
 p -Нитрозодиметиланилин 141
 Нитрозо- β -нафтол 31
 Нитрозосоединения 132, 133
 Нитрокоричная кислота 133
 Нитрорезорцин 135
 Нитросалициловая кислота 90
 Нитросоединения 132
 Нитросульфокислоты 133
 Нитротолуолы 133
 p -Нитрофенилгидразин 174, 178, 193
 p -Нитрофенилдиазоний 253
 m -Нитрофенилизотиоцианат 139
 m -Нитрофенол 97
 p -Нитрофенол 98
 o -Нитрофенол 98
 Нитрофенолы 135
 Новальгин 12
 Новокаин (p -аминобензоилдиэтиламино-
 этанол) 280
 Ноктал 344
 n -Нонановая кислота (пеларгоновая) 215
 Норсульфазол 314—316
 Нуклеиновые кислоты 350

О

Озаны 320
 ω -Оксиацетофеноны 214
 o -Оксибензальдегид 90
 p -Оксибензальдегид 90, 174, 178
 p -Оксибензальдимедон 180
 m -Оксибензойная кислота 255
 o -Оксибензойная кислота (салициловая ки-
 слота) 251
 p -Оксибензойная кислота 255, 292, 293
 — — эфиры 292, 293
 Оксигидрохинон 90, 93, 94
 Оксидиморфин (псевдоморфин) 420
 o -Оксиизофталевая кислота 90
 β -Оксимасляная кислота 251
 Оксиметилфурфурол 83, 179, 321
 1,2-Оксинафтойная кислота 90
 Оксипролин 267, 270
 α -Оксипропионовая кислота (молочная ки-
 слота) 247
 Оксипурины 350
 Оксихинолин (оксин) 164
 n -Октадекановая кислота (стеариновая)
 215, 237
 — — дибромид 221
 — — — этиловый эфир 221
 n -Октановая кислота (каприловая) 215
 n -Октиловый спирт 49, 50
 втор-Октиловый спирт 49, 50
 Олеиновая кислота 21, 218, 219, 236, 362
 — — глицериды 237, 362
 — — дибромид 221
 — — соли 236
 Оливковое масло 20, 237, 362
 Органические кислоты 212, 368
 — — алифатические (жирные) 214, 227
 — — ароматические одноосновные 238
 — — — двухосновные 240
 — — — насыщенные 215, 218, 226
 — — — ненасыщенные 218, 219, 224
 — — — одноосновные 227
 — — — синтетические 237

Органические кислоты высокомолекулярные, нерастворимые в воде 220
 — — нитрилы 295, 298
 — — общие реакции 212
 — — оксикислоты 247, 298
 — — — алифатические 247
 — — — ароматические 251
 — — — двухосновные 257
 — — — трехосновные 263
 — — отделение от спиртов, фенолов, оснований, углеводов 214
 — — разделение 214, 218, 220
 — — амиды 295
 Орнитин (α , δ -диамино- γ -валериановая кислота) 272
d-Орнитин 272, 273
 — производные 273
 Орцин 82, 93—95, 113, 156, 181

П

Пальмитиновая (n -гексадекановая) кислота 215, 218, 237
 Пальмовое масло 20
 Папаверин 392, 398, 412
 — хлористый 45
 Паральдегид 171, 185, 186
 Парафиновое масло 18
 Парафиновые углеводороды 31
 — — открытие 27
 — — растворяющая, способность 27
 Парафуксин 171
 Паули реакция 356
 Пектиновые вещества 391
 Пеллагри реакция 420
 Пенообразования, способность сапонинов 382
 Пентаацетилглюкоза 379
 Пентабромацетон 265
 Пентанон-2 207
 Пентоза 105
 Пентозановая реакция 94
 Пентозы 321, 328
 — общие реакции 328
 — объемное определение 328
 Пергинозан 167
 Пептиды 142
 Пептон Витте 62
 Пептоны 142, 356, 391
 Перекиси, открытие в эфире 124
 Перекись бензоила (луцидол) 288
 Перинафтилендиамин 142
 Перноктон 344
 Персиковое масло 237, 360
 Пиво 262
 Пикраминная кислота 106
 Пикриновая кислота 106, 135
 Пикролоновая кислота 396
 Пикротоксин 391
 Пилокарпин 393
 Пимелиновая кислота 244
 Пиперидин 162, 389
 Пиперин 127
 Пиперонал (гелиотропин) 76, 127, 171, 172, 180, 195
 Пиперональдимедон 180
 Пиразол 157
 Пиразиновая реакция 157

Пирамидон 158, 159
 Пиридин 160, 313, 389
 Пирималь 316
d, *l*-Пировинная (метилянтарная) кислота 244
 Пировиноградная кислота 303
 Пирогаллол 84, 93, 112, 156
 Пирогаллолкарбоновая кислота (1 : 2 : 3 : 4) 241
 Пирокатехин (*o*-оксифенол) 90, 91, 94, 95, 107, 109, 111, 113
 — метиловый эфир (гваякол) 108
 — определение в резорцине 107
 Пиррол 155, 389
 Пирролидин 389
 α -Пирролидонкарбоновая кислота 267
 Поленске число (ПЧ) 223
 Полиоксиметилен (триоксиметилен) 179
 Полисахариды 333
 Полиэтиленгликоль 80
 Полиэтиленоксиды 127
 Постональ 127
 Примулакислота 383, 384
 Проба Бертло 65
 Пролин (α -пирролидинкарбоновая кислота) 267, 270
 Проминал 344
 Пронтозил 314, 316, 317
 Пропиленгликоль 84
 1,2-Пропиленгликоль 79, 80
n-Пропиловый спирт 49, 50, 58, 60, 68
 — — определение в смеси с этиловым спиртом 58
 Пропион (диэтилкетон) 207
 Пропиональдимедон 180
 Пропионовая кислота, хлорангидрид 50
 Пропионовая кислота 235
 — — производные 235
 Пропонал 344
 Протеины 355
 Протовератридин 404
 Протовератрин 404
 Протокатеховая кислота 91
 Протокатеховый альдегид 90, 91, 173
 Простые эфиры 118
 Псевдоервин 404
 Псевдоморфин 420
 Пулегон 175
 Пурины 350
 Пчелиный воск 365, 366

Р

Рамноза 206, 325, 377, 382, 464
 Резены 375
 Резиновые кислоты 375
 — спирты 375
 Резорцин 43, 81, 90, 91, 93, 94, 108, 111, 156, 171, 181
 Резоруфина реакция образования 109, 110
 Резульфен 316
 Рейнеке кислота 135
 Рейхерта—Мейсля число (РМЧ) 224, 226
 Рибоза 377
 Рицинолевая кислота 237
 Родановое число 20
 Рубиервин 404
 Руоцид 316

С

Сайодин (моноидобегенат кальция) 42
 Салигенин 254
 Салипирин 158
 Салицилальдимедон 180
 Салицилальдоксим 191
 Салициловая кислота (*o*-оксибензойная кислота) 81, 82, 90, 155, 158, 214, 251
 — — метиловый эфир 292
 — — определение в присутствии салицилового альдегида и салигенина 254
 — — производные 251
 Салициловый альдегид 90, 172, 174, 178, 180, 191, 200, 254, 364
 Салицин 380
 Салофен 154
 Сальковского реакция 427
 Сандотал 344
 Сантонин 301
 — — открытие в растительном материале 301, 302
 — — определение 302
 Сапидуса сапонин 383
 Сапонины 382
 — — гемолитическое действие 383
 — — гемолитический индекс 384, 385
 — — осаждение холестерина 384
 Сафрол 127
 Сахар инвертированный 322, 325, 458
 Сахара 233, 377, 467
 — — объемное определение 325, 464
 — — определение в природных продуктах 328
 — — — в смесях 332
 — — редуцирующие 330, 331
 — — энзиматическое определение 326
 Сахарин (имид сульфобензойной кислоты) 12, 233, 296
 Сахароза (тростниковый сахар) 322, 324, 330, 331, 333, 464
 Себациновая кислота 245
 Сесамин 361
 Семикарбазид, реакция с альдегидами 176
 Септацин 314
 Септурит 314
 Сера, открытие 12, 313
 Сердечные гликозиды 440
 Серин (α -амино- β -оксипропионовая кислота) 276
 Сивушное масло 72
 Синигрин 380
 Синильная кислота 298, 373
 Синтетические жирные кислоты 237
 Ситостерины 431
 Скатола (метилиндола) 163
 Сквален 361
 Скипидар 375
 Скополамин (гиосцин) 421, 422
 Сложные эфиры 47, 213, 220, 288, 368, 386
 — — алифатических кислот 290
 — — ароматических кислот 291
 — — выделение из смесей 289
 — — этиловые 290
 Смола 375
 Соединения с тройной связью 24
 Созидоловая кислота 12
 Соланин 384, 395
 Солодовый сахар (мальтоза) 322
 Сомнерил 344

Сорбит 90
 Сорбитгексаацетат 90
 Сорбиттриформаль 90
 Спермацет 365, 366
 Спирты 28, 47
 — алифатические 47, 56, 58, 368
 — — высокомолекулярные 74, 365
 — многоатомные 47, 77
 — общие реакции 56
 — одноатомные 47, 60
 — окисление 56
 — присоединение к тройной связи 25
 — реакции, позволяющие отличить первичные, вторичные и третичные 56
 — цветные реакции 58
 — циклические 75, 76, 368
 — этерификация ангидридами кислот 56
 Эфиры антрахинон- β -карбоновой кислоты 50
 — — 3,5-динитробензойной кислоты 49
 — — — α -нафтиламинопроизводные 49
 Стеариновая (*n*-октадекановая) кислота 215, 218
 Стерины 361, 362, 431
 Стилмастерин 438
 Стифниновая кислота 230, 231
 Стрептоцид белый 312, 314, 316, 317
 — красный 314, 316, 317, 424
 Стрихнин 392, 393, 398
g-Строфантин 380
k-Строфантин 380
 Сульфазин 314, 316
 Сульфазол 314, 317
 Сульфаниловая кислота 12, 92, 147, 171
 Сульфапиридин (эйбазин, сульфидин) 314
 Сульфидин 314, 316, 317
 Сульфобензойная кислота, имид (сахарин) 296
 Сульфонал 12, 155
 Сульфонамиды 142, 312
 — — определение серы 313
 Суппональ 127
 Супронал 314
 Сурепное масло 363
 Сюкрамин 296

Т

Тальк 390
 Таннальбин 257
 Танниген 257
 Таннин 257, 260, 357, 358, 396
 Танноформ 257
 Тартроновая кислота 259
 Тебаин 418
 Теобромин 350, 390, 393, 410
 Теофиллин 350, 390
 Терфталевая кислота 246
 α -Терпинеол 49
 Терпингидрат 375
 Терпены 368
 Тетрагидрострихнин 426
 Тетрагидрофуриловый спирт 60
n-Тетрадекановая кислота (миристиновая) 215
 Тетралин (тетрагидронафталин) 27, 37, 48
 — цветные реакции 38
 Тетраметиламмония гидроокись 165

Тетраметилацетон 207
Тетранитрометан 13
Тибатин 314, 316
Тиглиновая кислота 403
Тилоза 390
Тимол 44, 77, 81, 87, 91, 93, 103, 106, 123
Тимилацетат 103
Тиобарбитуровая кислота 198
Тиозинамин 12
Тиокол 12
Тирозин 267, 269, 270, 273, 281, 283, 284, 356
Тиосемикарбазид 177
Тиосемикарбазоны 177
Тиоформ 12
Токоферол (витамин Е) 448
Толилсемикарбазид 177
Толленса реакция 328
м-Толуидин 139, 152
о-Толуидин 139, 152
п-Толуидин 139, 152
Толуидины 152
Толуол 30, 31, 32
п-Толуолсульфохлорид 42, 50
Трагант 390
Триацетоманнит 89
Триацетонсорбит 90
Трибензальманнит 88
Трибензальсорбит 90
Трибромфенол бромистый 253
2,4,6-Трибромфенол 96
Трикрезилфосфат 102
Триметиламин 149
Триметиленгликоль 84
1,3,7-Триметил-2,6-диоксипурин (кофеин) 404
Триметилнафталины 35
Триметилэтаноламмония гидроокись (хонин) 165
Тринитробензол 132
Тринитрокрезол 100
2,4,6-Тринитроксиллол 33
2,4,6-Тринитрофенол (пикриновая кислота) 106
Триоксибензойная кислота 90
1,2,3-Триоксибензол (пирогаллол) 112
— триацетат 112
— триметиловый эфир 112
1,3,5-Триоксибензол (флороглюцин) 113
— триацетат 113
— триоксим 113
Триоксиметилен 179
2,6,8-Триоксипурин (мочевая кислота) 350, 352
Трионал 12
Триптофан 270, 281, 284
Трифениламин 153
Трифенилметан 31
Трихлорэтилен 45
Триэтаноламин 149
Триэтиламин 149
Триэтиленгликоль (тригликоль) 80
Тройная связь, определение 25
— — — присоединение воды 25
— — — спиртов 25
Тростниковый сахар (сахароза) 325, 331
Тунговое масло 362

У

Углеводороды 26
Углерод, открытие 11
Углеводы 259, 319
Уксусная кислота 214, 229, 232, 235, 248, 260, 266
— — — качественные реакции 232
— — — количественное определение 234
— — — производные 232
— — — эфиры 291
— — — бутиловый 291
— — — изоамиловый 291
— — — этиловый 291
Уксусный альдегид (ацетальдегид) 181, 183, 185
— ангидрид 286
Улирон 314, 317
Ультрасептил (сульфазол) 314, 317
н-Ундекановая кислота 215
Уреаза 340, 354
Уретан (этиловый эфир карбаминовой кислоты) 96, 296
Уретаны 54, 55
Уриказа 354

Ф

Фанодорм 344, 345
Фарнезол 50
Фелинга раствор 81, 111, 172, 203, 323, 324
Фенантрен 31, 36
Фенантренхинон 31, 37, 131
Фенацетин 154, 391
Фенациловые эфиры 214
п-Фенетедин 154
п-Фенетилкарбамид (дульцин) 348
β-Фенилакриловая кислота (коричная кислота) 239
Фенилацетат 96
Фенилбензоат 96
Фенилгидантоиновые кислоты 269
Фенилгидразин 174
Фенилгидразоны 174
1-Фенил-2,3-диметилпиразолон (антипирин) 157
м-Фенилендиамин 139, 148, 171
о-Фенилендиамин 138
п-Фенилендиамин 138, 139, 148
Фенилиоддихлорид 42
Фенилметиловый эфир (анизол) 97
Фенилметилпиразолон, салицилат (салипирин) 158
Фенилпропиоловая кислота 25
β-Фенилэтиловый спирт 76
Фенокол хлористоводородный 154
Феноксиксусные кислоты 96
Фенол (карболовая кислота) 90—94, 96, 106, 109
Фенолкарбоновые кислоты 90, 247
Фенолов простые эфиры 95
Фенолфталеин 294, 300
Фенолы 90
— алкилирование оксигруппы 95
— ацилирование 95
— бромирование 96
— двухатомные 107
— многоатомные 90, 95

Фенолы, общие реакции 90
 — определение в воде 97
 — реакция с нитритом 91
 — трехатомные 112
 — цветные реакции 90
 Фитостерины 362, 431
 — открытие в присутствии холестерина 434
 Флавиановая кислота (2,4-динитронафтол-7-сульфокислота) 135
 Флавоглюкозиды 377
 Флороглюцин 83, 90, 91, 93, 94, 111, 113, 171, 181, 364, 380
 Флуорен 31
 Флуоресцеин, образование из фталевого ангидрида 294
 — образование из резорцина 109
 Фолина реакция 353
 Формальдегид 61—63, 171, 179
 Формальдегидная проба 386
 Формальдимедон 179, 180, 182, 185
 Формамид 295
 Формилгидроксамовая кислота 84
 Фосген 43
 Фосфор, открытие 12
 Франгулин 379
 Фруктоза 320—322, 324—326, 329, 330, 331, 332, 377, 464
 — открытие в присутствии глюкозы 333
 Фталевая кислота (о-фталевая кислота) 246
 — — диэтиловый эфир 294
 Фталевый ангидрид 287, 295
 Фталены 92, 93
 Фуксин 170, 171
 Фуксинсернистая кислота, реакция с альдегидами 62 185
 Фумаровая кислота 244, 245
 Фурфуральдимедон 180
 Фурфуриловый спирт 49, 50
 Фурфурол 171, 174, 180, 197, 321

X

Хингидрон 110
 Хинидин 429, 430
 Хинин 392, 396, 398, 400, 422, 430
 — сернокислый 45
 Хинная кислота 109, 388
 Хиозол 164
 Хиолин 163, 389
 Хионы 129
 — цветные реакции 129
 п-Хионы 129
 о-Хионы 129
 Хиофталон 294
 Хлопковое масло 362, 363
 Хлопковый воск 365, 366
 Хлоралькаголят 186, 187
 Хлораль 186
 Хлоральгидрат 109, 186, 187
 Хлорамин 12
 Хлораминное число 371
 о-Хлорбензальдимедон 180
 м-Хлорбензойная кислота 239
 о-Хлорбензойная кислота 239
 п-Хлорбензойная кислота 239
 м-Хлорбензойный альдегид 190
 о-Хлорбензойный альдегид 190
 п-Хлорбензойный альдегид 190

Хлористый метилен 43, 45
 Хлорогеновая кислота 388
 Хлороформ 42, 109
 Хлоруксусная кислота 233
 α-Хлоруксусная кислота 201
 Холевая кислота 438
 Холеиновые кислоты 439, 440
 Холестерин 361, 384, 385, 434, 435
 Холин 165

Ц

Цвиккера реактив 297
 Цевадин 403
 Целлюлоза 336
 Церезин 45
 Церотиновая кислота 215
 Цефаэлин 390
 Цефирол 167, 168
 Цианистый водород (синильная кислота) 298
 Циановая реакция хлороформа 43
 Цикламин 383
 Циклогексан 27, 30
 Циклогексанол 49, 50, 60
 Циклогексанон 208, 209
 — дибензальпроизводное 209
 Циклогексан 27
 Циклопентанон 208, 209
 — дибензальпроизводное 209
 Циклопентаноперидигидрофенантрена производные 427
 Цинеол 99, 373
 Циннамальацетон 202
 Циннамальдимедон 180
 Циннамальмалоновая кислота 243
 Цинхонидин 398, 429, 430
 Цинхонин 398, 400
 Цистеин (β-меркапто-α-аминопропионовая кислота) 275, 277
 Цистин 269, 270, 275, 276, 283
 Цитраль 171, 175, 188
 Цитраль α (гераниаль) 188
 Цитраль β (нераль) 188
 Цитриленуксусная кислота 188
 Цитрил-β-нафтоцинхониновая кислота 188
 α-Цитронеллаль 175, 180
 Цитронеллальдимедон 180
 Цитрофен 154

Ч

Четыреххлористый углерод 43, 44
 — — отличие от хлороформа 45
 Чилийского дерева коры сапонины 383, 384
 Число омыления 58, 216, 217, 255, 256, 365, 366, 375, 376

Ш

Швейцера реактив 336
 Шиффа реакция 170
 Шпината сапонины 383
 Шторха—Моравского реакция 375

Щ

Щавелевая кислота 77, 135, 181, 240
— — соли 240

Э

Эвкалиптовое масло 373
Эвкалиптол 77
Эвернил 313, 314, 316
Эвипан 344
Эзерин (физостигмин) 429
Эйкодал (дигидроксикоденнон) 421
Эйкозановая кислота (арахиновая) 215
Эйнаркон 344
Элаидиновая кислота 218, 237
— реакция 362
Эллагеновые вещества 386
Элатиорсапонин 383
Элементарный анализ, количественный 11, 13
Элеудрон (цибазол) 315, 316
Эльдорал 344
Эметин 392, 398, 405
Эмульсин 378
Энантовая кислота 215
Энантальдимедон 180
Эпигидриновый альдегид 83, 84, 363, 364
Эргостерин 431, 436
Эрдмана реактив 392
Эруковая кислота 218, 237
Эскулин 360, 379 — 381
Этиллалилбарбитуровая кислота (дормин) 345
Этиламин 138, 149
— хлористоводородная соль 149
— хлороплатинат 149
Этиланилин 138
Этилбензол 30, 31
Этил-н-бутилбарбитуровая кислота 345
Этилбутират 18
Этилена окись 125
Этиленгликоль (гликоль) 77, 79, 80, 82, 83, 84

Этиленгликоль, бутиловый эфир 80
— диацетат 77
— метиловый эфир 77
— моноацетат 77
— этиловый эфир 80
Этиленовые углеводороды, открытие 30
— — отделение от ароматических 30
Этилизоамилбарбитуровая кислота (амитал) 345
Этилмалоновая кислота 244
Этиловые сложные эфиры 213, 290, 291
Этиловый спирт 49, 50, 58 — 60, 62 — 64, 79, 89, 233, 262, 450
— — определение ■ крови 66
— — ■ вине 65
Этилфенилбарбитуровая кислота (люминал) 345, 347
Этилциклогексенилбарбитуровая кислота (фанодорм) 345
Этоксильной группы определение 123, 124
Эфедрин 389
Эфир диэтиловый 124
Эфирное число 365, 366, 375, 376
Эфирные масла 42, 175, 189, 205, 210, 289, 294, 368
— — качественные реакции 372
— — определение синильной кислоты 373
— — — содержания в растениях 368
— — разделение на фракции 371
Эфиры простые 118

Я

Яблочная кислота 89, 235, 242, 244 — 246, 257, 260, 266
— — определение в фруктовых соках 258
— — l-форма 262
Янтарный ангидрид 287, 294
Янтарная кислота 235, 241, 244, 245, 260, 266
— — производные 245
Ятрон 12

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Предисловие к первому изданию	5
Предисловие ко второму изданию	6
Введение	7
Литература	9
Глава I. Элементарный качественный анализ (углерод, водород, азот, сера, галоиды, фосфор, мышьяк, металлы)	11
Предварительное испытание	11
Открытие углерода и водорода	11
Открытие азота (проба Лассеня)	11
Открытие серы	12
Открытие галоидов	12
Открытие фосфора	12
Открытие мышьяка	13
Открытие металлов	13
Открытие кислорода	13
Качественное и количественное определение соединений, содержащих двойные углеродные связи	13
Качественное определение	13
Количественное определение	15
Соединения с тройной связью	24
Литература	25
Глава II. Углеводороды	26
Открытие парафиновых и ароматических углеводородов	27
Различная растворяющая способность парафиновых и ароматических углеводородов по отношению к краскам, смолам и т. п.	27
Различная смешиваемость с другими жидкими веществами	28
Отношение к азотной кислоте	29
Открытие этиленовых углеводородов	30
Разделение олефинов и ароматических углеводородов	30
Парафиновые и нафтеновые углеводороды	31
Методы идентификации отдельных ароматических углеводородов	31
Ароматические и многоядерные углеводороды	31
Бензол	31
Толуол	32
Ксилолы	32
Нафталин	33
Антрацен	35
Фенантрен	36
Тетрагидронафталин, тетралин	37
Декагидронафталин, декалин	37
Углеводороды, содержащие тройную связь	38
Ацетилен	38
Литература	39
Глава III. Галоидопроизводные	41
Хлороформ	42
Иодоформ	44
Бромоформ	44
Четыреххлористый углерод	44
Трихлорэтилен	45
Высшие алифатические и циклические галоидопроизводные углеводородов	45
Литература	46
Глава IV. Гидроксилсодержащие соединения	47
Общие реакции гидроксильной группы	47
Ацилирование	47
Реакция с реактивом Гриньяра; метод Церевитинова	52
Реакция с изоцианатами	54
Реакция с хлорангидридом дифенилкарбаминовой кислоты	55

Спирты	56
Общие реакции	56
Реакции, позволяющие отличить первичные, вторичные и третичные спирты	56
Цветные реакции отдельных алифатических спиртов	58
Определение спиртов в виде ксантогенатов	59
Одноатомные спирты	60
Метиловый спирт, метанол	60
Этиловый спирт, этанол	64
<i>n</i> -Пропиловый спирт	68
Изопропиловый спирт	69
Нормальный бутиловый спирт	71
Изобутиловый спирт	71
Третичный бутиловый спирт, триметилкарбинол	71
<i>n</i> -Амиловый спирт	71
Изоамиловый спирт, изобутилкарбинол	72
Третичный амиловый спирт, диметилэтилкарбинол	72
Высокомолекулярные алифатические спирты	74
Бензиловый спирт	75
β -Фенилэтиловый спирт	76
Ментол	76
Многоатомные спирты	77
Этиленгликоль, гликоль	77
2,3-Бутиленгликоль, β , γ -диоксибутан	78
Глицерин	81
Маннит	88
Сорбит	90
Фенолы	90
Общие реакции фенолов	90
Одноатомные фенолы	96
Фенол, карболовая кислота	96
<i>o</i> -Крезол	98
<i>m</i> -Крезол	98
<i>p</i> -Крезол	98
Трикрезилфосфат	102
Видинальный <i>o</i> -ксиленол	102
Асимметричный <i>o</i> -ксиленол	102
Видинальный <i>m</i> -ксиленол	103
Асимметричный <i>m</i> -ксиленол	103
Симметричный <i>m</i> -ксиленол	103
<i>p</i> -Ксиленол	103
<i>p</i> -Изопропил- <i>m</i> -крезол, тимол	103
α -Нафтол	104
β -Нафтол	105
2,4,6-Тринитрофенол, пикриновая кислота	106
Двухатомные фенолы	107
<i>o</i> -Диоксифенол, пирокатехин	107
Метиловый эфир пирокатехина, гваякол	108
<i>m</i> -Диоксибензол, резорцин	108
<i>p</i> -Диоксибензол, гидрохинон	110
Трехатомные фенолы	112
1,2,3-Триоксибензол, пирогаллол	112
1,3,5-Триоксибензол, флороглюцин	113
1,2,4-Триоксибензол, оксигидрохинон	114
Литература	114
Глава V. Простые эфиры	118
Диэтиловый эфир	124
Окись этилена	125
Метиленовые эфиры	127
Литература	128
Глава VI. Хиноны	129
<i>p</i> -Бензохинон, хинон	129
α -Нафтохинон	130
β -Нафтохинон	130
Антрахинон	130
	31*

Фенантренхинон	131
Литература	131
Глава VII. Нитро- и нитрозосоединения	132
Нитросоединения	132
Нитробензол	133
Нитрозосоединения	133
Литература	134
Глава VIII. Амины	135
Реакции, позволяющие различить первичные, вторичные и третичные амины	139
Первичные алифатические амины	139
Алифатические вторичные амины	140
Ароматические первичные амины	140
Ароматические вторичные амины	141
Ароматические третичные амины	141
Общая реакция первичных ароматических и алифатических аминов	142
Количественное определение аминов	143
Количественное определение метилимидных групп	144
Количественное определение алифатических аминогрупп	145
Количественное определение ароматических первичных аминогрупп	146
Ароматические диамины	147
Алифатические амины	148
Метиламин	148
Диметиламин	149
Триметиламин	149
Этиламин	149
Диэтиламин	149
Триэтиламин	149
Триэтаноламин	149
Ароматические амины	150
Анилин	150
Ацетанилид	151
Нитранилины	151
Толуидины	152
Диметиланилин	152
Дифениламин	152
Трифениламин	153
Нафтиламины	153
<i>п,п'</i> -Диаминодифенил, бензидин	153
Бензиламин	154
Замещенные ароматические амины	154
Аминофенолы	154
<i>м,п</i> -Диоксифенилэтанолметиламин, адреналин, супраенин	155
Амины, содержащие азот в цикле	155
Пиррол	155
Пиразол	157
1-Фенил-2,3-диметилпиразолон, антипирин	157
Салицилат фенилдиметилпиразолона, салипирин	158
1-Фенил-2,3-диметил-4-диметиламинопиразолон, пирамидон	159
Имидазол, глиоксалин	159
Имидазолилэтиламин, гистамин	159
Пиридин	160
Гексагидропиридин, пиперидин	162
Индол	162
Метилиндол, скатол	163
Хинолин	163
Оксихинолин, оксин	164
Изохинолин	165
Акридин	165
Четвертичные аммониевые основания	165
Гидроокись тетраметиламмония	165
Гидроокись триметилэтанолламмония, холин	165
Инвертные мыла	167
Литература	168
Глава IX. Альдегиды	170
Качественные реакции	170
Цветные реакции	170
Восстановительные свойства альдегидов	172

Реакции присоединения	173
Реакции конденсации	174
Количественное определение альдегидов	177
Алифатические альдегиды	179
Формальдегид	179
Уксусный альдегид	185
Паральдегид	186
Хлораль	186
Цитраль	188
Ароматические альдегиды	189
Бензойный альдегид	189
Анисовый альдегид	191
Салициловый альдегид	191
Ванилин	191
Этилванилин, ванилаль, бурбональ	194
Пиперонал, гелиотропин	195
Коричный альдегид	196
Фурфурол	197
Литература	198
Глава X. Кетоны	201
Общие реакции открытия кетонов	201
Цветные реакции	201
Реакции присоединения к кетонам	202
Реакции конденсации кетонов	202
Количественное определение	203
Ацетон	206
Ацетофенон	208
Бензофенон	208
Циклические кетоны	208
Камфора	209
Диацетил	210
Литература	211
Глава XI. Соединения, содержащие карбоксильную группу, органические кислоты и их производные	212
Общие реакции кислот	212
Алифатические кислоты (жирные кислоты)	215
Определение отдельных алифатических кислот и их групп	217
Алифатические одноосновные кислоты	227
Муравьиная кислота	227
Уксусная кислота	232
Пропионовая кислота	235
Масляная кислота	236
Олеиновая кислота	236
Эруковая кислота	237
Синтетические жирные кислоты	237
Ароматические одноосновные кислоты	238
Бензойная кислота	238
β-Фенилакриловая кислота, коричная кислота	239
Двухосновные кислоты	240
Щавелевая кислота	240
Малоновая кислота	243
Янтарная кислота	244
Фталевая кислота, о-фталевая кислота	246
Оксикислоты	246
Алифатические оксикислоты	247
α-Оксипропионовая кислота, молочная кислота	247
Ароматические оксикислоты	251
o-Оксибензойная кислота, салициловая кислота	251
Ацетилсалициловая кислота, аспирин	255
Галловая кислота	256
Двухосновные оксикислоты	257
Яблочная кислота	257
Винная кислота	258
Трехосновные оксикислоты	263
Лимонная кислота	263
Аминокислоты	267
Алифатические аминокислоты и их производные	271
Аминоуксусная кислота, гликоколь	271

Гиппуровая кислота, бензоилгликоколь	271
α -Аминопропионовая кислота, <i>d</i> -аланин	272
α, δ -Диамино- <i>n</i> -валериановая кислота, <i>d</i> -орнитин	272
α -Амино- δ -гуанидино- <i>n</i> -валериановая кислота, <i>d</i> -аргинин	273
α -Аминоизовалериановая кислота, <i>d</i> -валин	273
α, ϵ -Диамино- <i>n</i> -капроновая кислота, <i>d</i> -лизин	273
α -Аминоизокапроновая кислота, <i>l</i> -лейцин	274
α -Амино- β -метил- <i>n</i> -валериановая кислота, <i>d</i> -изолейцин	274
Аминоянтарная кислота, <i>l</i> -аспарагиновая кислота	274
Амид аминоянтарной кислоты, <i>l</i> -аспарагин	274
α -Аминоглутаровая кислота, <i>d</i> -глутаминовая кислота	275
Амид α -аминоглутаровой кислоты, <i>d</i> -глутамин	275
β -Меркапто- α -аминопропионовая кислота, <i>l</i> -цистеин	275
<i>l</i> -Цистин	276
α -Амино- β -оксипропионовая кислота, <i>d, l</i> -серин	276
Глутатион, глутаминил-цистеинилгликоколь	277
Креатин	277
Креатинин	278
Бетаин	278
Циклические аминокислоты	279
Аминобензойные кислоты	279
Этиловый эфир <i>p</i> -аминобензойной кислоты, анестезин	279
<i>p</i> -Аминобензоилдиэтиламиноэтанол, новокаин	280
<i>l</i> -Тирозин	281
<i>l</i> -Триптофан	281
<i>l</i> -Гистидин	282
Количественное определение тирозина и других аминокислот	283
Определение содержания аминокислот в вытяжках из растений	284
Ангидриды кислот	284
Уксусный ангидрид	286
Янтарный ангидрид	287
Бензойный ангидрид	287
Фталевый ангидрид	287
Перекись бензоила, луцидол	288
Сложные эфиры	288
Выделение сложных эфиров и их компонентов из смесей с другими соединениями и их идентификация	289
Сложные эфиры алифатических кислот	290
Этиловый эфир муравьиной кислоты	291
Изоамиловый эфир муравьиной кислоты	291
Этиловый эфир уксусной кислоты, этилацетат	291
Бутиловый эфир уксусной кислоты, бутилацетат	291
Изоамиловый эфир уксусной кислоты, амилацетат	291
Сложные эфиры ароматических кислот	291
Этиловый эфир бензойной кислоты	291
Метилловый эфир <i>o</i> -оксибензойной кислоты, метилсалицилат	292
Эфиры <i>p</i> -оксибензойной кислоты	292
Диэтиловый эфир <i>o</i> -фталевой кислоты	294
Амиды кислот, гидроксамовые кислоты и нитрилы	295
Этиловый эфир карбаминовой кислоты, уретан	296
Имид сульфобензойной кислоты, сахарин	296
Гидроксамовые кислоты	298
Нитрилы	298
Лактоны	298
Бутиролактон	299
Лактон <i>o</i> -оксикоричной кислоты, кумарин	299
Фенолфталеин	300
Сантонин	301
Альдегидо- и кетокислоты	303
Глиоксиловая кислота	303
Пировиноградная кислота	303
Ацетоуксусная кислота	304
Этиловый эфир ацетоуксусной кислоты, ацетоуксусный эфир	304
Литература	304
Глава XII. Соединения, содержащие серу	311
Сульфонамиды	312
Литература	317

Глава XIII. Углеводы	319
Простые сахара, моносахариды	319
Общие реакции	319
Количественное определение	322
Пентозы	328
Гексозы	329
<i>d</i> -Глюкоза, виноградный сахар	329
<i>d</i> -Галактоза	329
<i>d</i> -Манноза	329
<i>d</i> -Фруктоза	330
Дисахариды	331
Лактоза, молочный сахар	331
Сахароза, тростниковый сахар	332
Мальтоза, солодовый сахар	332
Определение отдельных сахаров ■ смесях	333
Полисахариды	333
Крахмал	336
Декстрины	336
Целлюлоза	337
Литература	339
Глава XIV. Мочевина и ее производные	339
Мочевина	342
Ацильные производные мочевины	342
α -Бромдиэтилацетилмочевина, адалин	342
α -Бромизовалерилмочевина, бромурал	343
Барбитуровая кислота, малонилмочевина	343
С-Замещенные барбитуровые кислоты	346
Диэтилбарбитуровая кислота, веронал	347
Фенилэтилбарбитуровая кислота, люминал	348
Арилзамещенные мочевины	348
<i>p</i> -Фенетилкарбамид, дульцин	348
Гуанидин	349
Литература	350
Глава XV. Пурины	351
2,6-Диоксипурин, ксантин	351
2,2-Амино-6-оксипурин, гуанин	352
6-Аминопурин, аденин	352
2,6,8-Триоксипурин, мочева кислота	354
Литература	355
Глава XVI. Белки	359
Литература	360
Глава XVII. Жиры	362
Хлопковое масло	362
Оливковое масло	362
Кунжутное масло	362
Сурепное масло	363
Жиры морских животных (ворвань)	363
Синтетические жиры	363
Открытие прогорклости жира	363
Литература	364
Глава XVIII. Воска	365
Глава XIX. Эфирные масла	368
Литература	374
Глава XX. Смолы	375
Литература	376
Глава XXI. Гликозиды	377
Литература	381
Глава XXII. Сапонины	382
Литература	385
Глава XXIII. Дубильные вещества	386
Хлорогеновая кислота	387
Литература	388

Глава XXIV. Алкалоиды	389
Общие реакции	392
Количественное определение алкалоидов	396
Аконитин	401
Берберин	402
Вератрин	403
Алкалоиды гидрастиса	404
Гидрастин	404
Гидрастинин	405
Алкалоиды ипекакуаны	405
Эметин	405
Кокаин	406
Колхицин	407
Кониин	408
Алкалоиды кофе, чая и какао	409
Кофеин, 1,3,7-триметил-2,6-диоксипурин	409
Теобромин, 3,7-диметил-2,6-диоксипурин	410
Алкалоиды опиума	412
Папаверин	412
Наркотин	413
Нарцеин	414
Морфин	415
Кодеин	417
Тебаин	418
Апоморфин	419
Оксидиморфин, псевдоморфин	420
Героин, диацетилморфин	420
Алкалоиды семейства пасленовых (Solanacea)	421
Группа атропина	421
Атропин	421
Гиосциламин	422
Скополамин, гиосцин	422
Группа никотина	423
Никотин	423
Алкалоиды стрихнина	424
Стрихнин	424
Бруцин	426
Физостигмин, эзерин	428
Хинин	429
Литература	430
Глава XXV. Производные циклопентанопергидрофенантрена	432
Стерины	432
Холестерин	435
Эргостерин	436
Стигмастерин	438
Ситостерины	438
Желчные кислоты	438
Сердечные гликозиды	440
Литература	440
Глава XXVI. Витамины	442
Витамин А	442
Витамин В ₁ , аневрин (тиамин)	443
Витамин В ₂ , лактофлавин (рибофлавин)	443
Антипеллагрический витамин: а) никотиновая кислота; б) амид никотиновой кислоты	444
Витамин С, аскорбиновая кислота	445
Витамин D	447
Витамин Е токоферол	448
Литература	449
Приложение	450
Предметный указатель	469

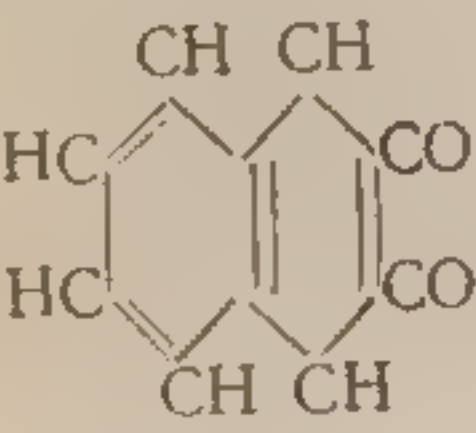
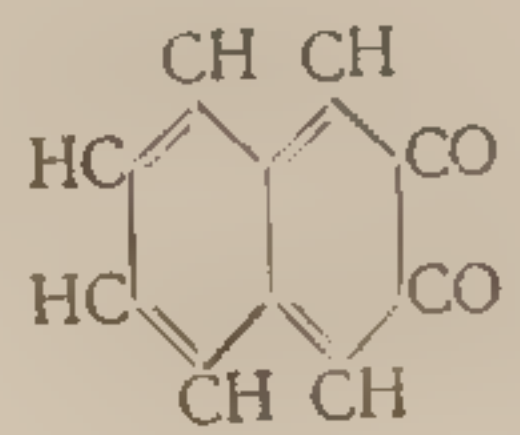
Художник Г. Л. Дейч

Редактор В. А. ЗАХАРЬЕВСКИЙ

Сдано в набор 22/VI 1953 г. Подписано к печати 30/IX 1953 г. Т-07161. Бумага 70×108¹/₁₆=15,3 бум. л.
41,9 печ. л. Уч.-издат. л. 46,1. Изд. № 3/1691. Цена 34 р. 25 к. Зак. № 1094

16-я типография Союзполиграфпрома Министерства культуры СССР. Москва, Трехпрудный пер., 9.

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
81	17 стр.	ферроцианид	феррицианид
130	2-я формула св.		
159	2-я формула св.	$\begin{array}{c} \text{N} = \text{CH} \\ \quad \quad \quad \text{NH} \\ \text{CH} - \text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} = \text{CH} \\ \quad \quad \quad \text{NH} \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array}$

Зак. 1094

250

84p. 20k

К.Б.З.Х.Е.Р.

АННАЛИС ОРИЕНТАЛИС